

Université MUSTAPHA Stambouli  
Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي  
معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Laboratoire des Matériaux Applications et Environnement (LMAE)

## THESE de DOCTORAT

Spécialité chimie des matériaux

Intitulée

### Influence des cations échangés sur la Modification Structurale des Argiles et des Bentonites

*Présentée par* : DALI Nacer

Le : 08/04/2021

|                   |                    |            |                          |
|-------------------|--------------------|------------|--------------------------|
| <b>Président</b>  | YAHIAOUI Ahmed     | Professeur | Université de Mascara    |
| <b>Examineur</b>  | GHEZZAR Mouffok    | Professeur | Université de Mostaganem |
| <b>Examineur</b>  | GHELAMALLAH Madani | Professeur | Université de Mostaganem |
| <b>Examineur</b>  | KADI Samir         | MCA        | Université de Tiaret     |
| <b>Examineur</b>  | GHERRAS Hammou     | MCA        | Université de Mascara    |
| <b>Rapporteur</b> | MAROUF Réda        | Professeur | Université de Mascara    |

Année Universitaire : 2020-2021

# Dédicace

Je dédie cette thèse à mes chers parents ; deux personnes Exceptionnelles qui, Par leur amour, leur dévouement, leur patience et leur soutien inconditionnel m'ont permis d'arriver là où je suis.

A ma femme pour sa compréhension et sa patience.

A mon fils Mohamed Lokman spécialement

et ma petite sœur patiente raniya.

A mes neveux et nièces : Nounou, Rayan, Kaouther, Zineb et Rihab.

Comme je le dédie à mes chers frères : Khaled, Youcef, farid et bilal

et mes sœurs rabiaa et fadila.

et tous mes amis et collègues. Ainsi qu'à toute la famille.

# Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté de m'avoir aidé à réaliser ce discret travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Matériaux Applications et Environnement (LMAE) de l'Université de Mascara, en collaboration avec le laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET, Université Paul Sabatier, Toulouse, France).

Mes premiers remerciements s'adressent à mon encadreur, Monsieur Marouf Reda, professeur à l'Université de Mascara, pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien ce mémoire. Je vous remercie encore vivement et plus particulièrement sur la gentillesse et les qualités humaines.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur YAHIAOUI Ahmed Professeur à l'Université de Mascara, et Doyen de Faculté des Sciences Exactes pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je remercie vivement Monsieur GHELAMALLAH Madani Professeur de l'université de Mostaganem pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je remercie également Monsieur GHEZZAR Mouffok Professeur à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à GHERRAS Hammou Maître de conférence A de l'Université de Mascara, je tien aussi remercie KADI Samir Maître de conférence A de l'Université de Tiaret, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail et participer à ce jury.

J'adresse également mes vifs remerciements à Mr. J. SCHOTT, Directeur de Recherches au CNRS, Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET, Université Paul Sabatier, Toulouse, France), d'avoir m'aider à faire les analyses de caractérisation et les tests d'adsorption atomique au sein de son laboratoire.

Enfin je tiens à remercier tous mes amis et également à tout ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé à réaliser ce travail en particulier les membres du laboratoire de Chimie.

## Résumé

La bentonite brute, qui provient de gisement de M'Zila (Mostaganem- Algérie) devraient être éliminées les impuretés pour obtenir une bentonite purifiée, est utilisée comme adsorbant à l'état brute et modifiée afin de récupérer de colorant jaune bémacide E-4R en phase aqueuse.

Cette présente étude avait pour objectif principal le mode de préparation et l'application des bentonites pontées dans l'adsorption les colorants susceptibles d'être présents dans les eaux.

Une série de complexes inorgano-montmorillonites (B-Al, B-Fe, B-Cr, B-AlFe et B-AlCr) qui sont obtenus à partir de la bentonite mixée avec des trois solutions pontantes à base d'aluminium ( $Al^{13}$ ), de fer et de chrome et les complexes organo-inorgano- montmorillonites (B-C-Al et B-C-AlCr) sont constitués de la bentonite purifiée additionnée à un mélange de cetyltriméthylammonium et de la solution d' $Al^{13}$  à des surfaces spécifiques très élevées. Les matrices CIM et COIM préparées sont caractérisées par plusieurs méthodes telles que : DRX, MEB, BET, spectroscopie IRTF, ATD/ATG, CEC, PZC et l'acidité. Avec une condition de préparation sont liées au rapport molaire OH/Me, et un temps de vieillissement de la solution pontante et un rapport CTAB/CIM. La caractérisation des adsorbants a montré que le pontage a été bien réalisé en augmentant l'espace basal des feuillets. Les résultats d'adsorption de colorant E-4R par les complexes inorgano et organo-inorgano-montmorillonite, ont montré que la B-C-Al présente la meilleure capacité de rétention par le colorant E - 4 G parmi tous les matériaux avec un pourcentage très élevés. Le modèle de Freundlich décrit mieux ces isothermes d'adsorption, le model de D-R pour COIM et Temkin pour CIM. L'étude cinétique obéit à la loi de vitesse de réaction du pseudo-second ordre et suit également la diffusion d'intraparticulaire. L'étude thermodynamique a révèlè que ce processus est de type physique, spontané sur l'ensemble, endothermique (cas B-Fe) où exothermique (cas B-AlCr, B-C-Al de et B-C-ACr).

**Les mots clés :** bentonite, pontage, Aluminium(III), fer(III), Chrome (III), Adsorption, Colorants.

## ABSTRACT

The bentonite applied in this work comes from the M'Zila deposit (Mostaganem - Algeria), is used as an adsorbent in the raw state and chemically modified in order to recover the yellow bemacid dye E-4G in the aqueous phase. The chemical modification that the purified bentonite has undergone involves the preparation of intercalated bentonites by inserting mineral pillars such as poly cations and organics such as surfactants. A series of inorgano-bentonite complexes B-Al, B-Fe, B-Cr, B-AlFe and B-AlCr were obtained from bentonite mixed with three pillaring solutions based on aluminum (Al<sub>13</sub>), iron and chrome. The organo-inorgano-bentonite complexes B-C-Al and B-C-AlCr consist of purified bentonite added to a mixture of cetyltrimethyl ammonium bromide and Al<sub>13</sub> solution. The synthesized solids were characterized by several analytical techniques such as: DRX, SEM, BET, IRTF, ATD / ATG, CEC and PZC. The characterization of the adsorbents showed that the bridging was well done by increasing the basal sheet space about 1.8 nm. The results of adsorption of E-4G dye by the complexes produced showed that B-C-Al has the best retention capacity among all the materials with a very high removal rate (96%). The Freundlich model has proven to be the best way to describe our adsorption isotherms. While for to inorgano-clay samples the adsorption was well described by Temkin's model. The kinetic study obeys to the pseudo-second order of reaction rate and also follows intra-particulate diffusion. The thermodynamic study revealed that this process is physical, spontaneous, and endothermic (case B-Fe) or exothermic (case B-AlCr, B-C-Al de and B-C-AlCr).

key words: bentonite, pillaring, aluminum (III), iron (III), chromium (III), CTAMB, adsorption, dye.

## الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة طين من نوع البانتونيت و الذي أحضرناه من مناجم مزيلة (مستغانم - الجزائر) ، ويستخدم كمادة ماصة في الحالة الخام ويتم تعديله كيميائياً لاستعادة الصبغة الصفراء الحمضية E-4G في المرحلة السائلة. يتضمن التعديل الكيميائي الذي خضع له البانتونيت المنقى. تم الحصول على سلسلة من مركبات البانتونيت غير العضوية B-Al , B-Cr, B-Fe , B-AlFe و B-AlCr من البانتونيت الممزوج بثلاثة محاليل تعتمد على الألومنيوم (Al<sub>13</sub>) ، الحديد والكروم. تتكون معقدات البانتونيت العضوية غير العضوية B-C-Al و B-C-AlCr من البانتونيت المنقى المضاف إلى خليط من بروميد سينيل تريميثيل الأمونيوم ومحلول Al<sub>13</sub>. من أجل تحديد مميزات هذه المد مصات استعملنا تقنيات مختلفة مثل : DRX, SEM, BET, IRTF, ATD/ATG, CEC, PZC. أظهر توصيف المدمصات أن الجسر تم بشكل جيد عن طريق زيادة مساحة الصفيحة القاعدية إلى حوالي 1.8 نانومتر. أظهرت نتائج الإدمصاص صبغة E-4G بواسطة المجمعات المنتجة أن B-C-Al لديه أفضل قدرة على الإحتفاظ بين جميع المواد بمعدل إزالة مرتفع جداً (96%). لقد أثبت نموذج فرنديش أنه أفضل طريقة لوصف الإدمصاص. بينما بالنسبة لعينات الطين غير العضوي تم وصف الإدمصاص جيداً بواسطة نموذج تمكين و حركية التفاعل من الدرجة الثانية. أظهرت الدراسة الحرارية إن عملية الإحتفاظ هي تلقائية و ماصة للحرارة الحالة (B-Fe) أو ناشرة للحرارة الحالة (B-AlCr, B-C-Al و B-C-AlCr) .

**الكلمات المفتاحية :** البانتونيت ، التأشير ، الألومنيوم (III) ، الحديد (III) ، الكروم (III) ، CTAMB ، الإدمصاص ، الصبغة.

## Liste des Tableaux

**Tableau I.1:** Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1.

**Tableau I.2:** Caractéristiques de la kaolinite, l'illite et de la montmorillonite.

**Tableau I.3:** Principaux groupes chromophores et auxochromes.

**Tableau I.4:** Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.

**Tableau I.5:** Comparaison entre les deux types d'adsorption.

**Tableau II.1:** Analyse chimique de la bentonite naturel (% en poids).

**Tableau II.2:** Composition minéralogique de la bentonite naturelle.

**Tableau II.3:** Aire spécifique selon la méthode analytique.

**Tableau II.4:** pH de la bentonite brute et purifiée.

**Tableau III.1:** Bandes d'absorption IR des bentonites B-Fe, B-Cr, B-AlFe et B-AlCr.

**Tableau III.2:** Surface spécifique de la bentonite.

**Tableau III.3:** Capacités d'échanges cationique des argiles pontées.

**Tableau III.5:** Bandes d'absorption IR des bentonites B-C-Al et B-C-AlCr.

**Tableau III.6:** Surface spécifique de la bentonite.

**Tableau III.7:** Capacités d'échanges cationique des argiles pontées.

**Tableau IV.1:** Caractéristiques du jaune bemacid E-4G.

**Tableau IV.2:** Paramètres de linéarisation des modèles de Langmuir et de Freundlich.

**Tableau IV.3:** Paramètres ajustés estimés par le modèle de D-R.

**Tableau IV.4:** Constantes des modèles cinétique d'adsorption E-4G.

**Tableau IV.5:** Les équations des droites  $\ln K_d$  en fonction (1/T).

**Tableau IV.6:** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption E-4G par B-Fe et B-AlCr.

**Tableau V.1:** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir et de Freundlich.

**Tableau V.2:** Paramètres ajustés par les trois modèles Harkins-Jura, Temkin et D-R.

**Tableau V.3:** Constantes des modèles cinétiques.

**Tableau V.4:** Paramètre de linéarisation du coefficient de distribution.

**Tableau V.5:** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption E-4G par nos matériaux.

## Liste des Figures

**Figure I.1:** Structure générale des phyllo silicates.

**Figure I.2:** Eléments structuraux : les tétraèdres.

**Figure I.3:** Eléments structuraux : les octaèdres.

**Figure I.4:** Agencements des tétraèdres et des octaèdres.

**Figure I.5:** Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.

**Figure I.6:** Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (Cas de la kaolinite).

**Figure I.7:** Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres. (Cas de la sméctite).

**Figure I.8:** Représentation du chlorite.

**Figure I.9:** Schéma du pontage des argiles.

**Figure I.10:** Colorant azoïque.

**Figure I.11:** Colorant anthraquinoniques.

**Figure I.12:** Colorant indigoïde.

**Figure I.13:** Structure chimique de C.I. Basic Green 4.

**Figure I.14:** Structure chimique de Jaune 11.

**Figure I.15:** Les groupes réactifs des colorants réactifs.

**Figure I.16:** Formule développée du rouge Congo.

**Figure I.17:** Comportement du colorant à mordants en présence du textile.

**Figure I.18:** Fixation des colorants.

**Figure I.19:** Fixation du colorant réactif sur du coton.

**Figure I.20:** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

**Figure I.21:** Classification des isothermes d'adsorption.

**Figure II.1:** Diffractogramme de la bentonite brute : Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C).

**Figure II.2:** Diffractogrammes de la bentonite brute et purifiée.

**Figure II.3:** Courbes ATD et ATG de la bentonite.

**Figure II.4:** Spectres infrarouge de la bentonite brute.

**Figure II.5:** Spectre infrarouge de la bentonite purifiée.

**Figure II.6:** Clichés MEB de la bentonite brute agrandissement x3000 et x9000.

**Figure II.7:** Clichés MEB de la bentonite purifiée agrandissement x3700 et x9500.

**Figure II.8:** Détermination du point de charge nulle de la bentonite purifiée.

**Figure II.9:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de la bentonite purifiée.

**Figure III.1:** Organigramme montrant les différentes méthodes expérimentales de traitement et de modification de la bentonite utilisée.

**Figure III.2:** Diffractogrammes de la bentonite brute et modifiée B-N, B-Fe et B-Cr.

**Figure III.3:** Diffractogrammes de la bentonite brute et modifiée B-N, B-AlFe et B-AlCr.

**Figure III.4:** Spectres infra rouge de la bentonite B-Fe et B-Cr.

**Figure III.5:** Spectres infra rouge de la bentonite B-Al-Fe et B-Al-Cr.

**Figure III.6:** Détermination du point de charge nulle des B-Fe et B-Cr.

**Figure III.7:** Détermination du point de charge nulle des solides B-AlFe et B-AlCr.

**Figure III.8:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile pontée B-Fe.

**Figure III.9:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile pontée B-Cr.

**Figure III.10:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile pontée B-AlFe.

**Figure III.11:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile pontée B-AlCr.

**Figure III.12:** Diffractogrammes des bentonites pontées (B-C-Al et B-C-AlCr).

**Figure III.13:** Spectres infra rouge de la bentonite B-C-Al et B-C-AlCr.

**Figure III.14:** Clichés MEB de la bentonite B-C-AlCr à des agrandissements  $\times 1000$  et  $\times 10000$ .

**Figure III.15:** Clichés MEB de la bentonite pontée B-C-Al agrandissement  $\times 7000$  et  $\times 2000$ .

**Figure III.16:** Détermination du point de charge nulle de la bentonite pontée (B-C-Al).

**Figure III.17:** Détermination du point de charge nulle de la bentonite pontée (B-C-AlCr).

**Figure III.18:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile pontée B-C-Al.

**Figure III.19:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile pontée B-C-AlCr.

**Figure IV.1:** Structure chimique du jaune bemacid E-4G.

**Figure IV.2:** Courbe Absorbance =  $f(\lambda)$  pour E-4G.

**Figure IV.3:** Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le JBE-4G.

**Figure IV.4:** Influence de pH sur l'adsorption d'E-4G par la B-Fe, B-AlFe, B-Cr et B-AlCr.

**Figure IV.5:** Influence du temps d'agitation sur l'adsorption E-4G par la B-Fe, B-AlFe.

**Figure IV.6:** Isotherme d'adsorption d'E-4G par B-Fe et B-Cr.

**Figure IV.7:** Isothermes d'adsorption d'E-4G par B-AlFe et B-AlCr.

**Figure IV.8:** Isothermes d'adsorption d'E-4G par la B-Fe à différentes températures.

**Figure IV.9:** Isotherme d'adsorption d'E-4G par la B-AlFe à différentes températures.

**Figure IV.10:** Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du colorant JBE-4G par les matériaux (B-Fe et B-AlFe).

**Figure IV.11:** linéarisation du modèle de la diffusion intra-particulaire pour B-Fe et B-AlFe.

**Figure IV.12:** Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire pour B-Cr et B-AlCr.

**Figure IV.13:** Linéarisation du modèle de la diffusion intra-particulaire pour B-Cr et B-AlCr.

**Figure V.1:** Courbe d'étalonnage du colorant E-4G.

**Figure V.2:** Influence de pH sur l'adsorption d'E-4G par la B-C-Al et B-C-AlCr.

**Figure V.3:** Influence du temps d'agitation d'adsorption d'E-4G par la B-C-Al et B-C-AlCr.

**Figure V.4:** Isotherme d'adsorption du colorant E-4G par la B-C-Al et B-C-AlCr.

**Figure V.5:** Isothermes d'adsorption d'E-4G par la B-C-Al à différentes températures.

**Figure V.6:** Isothermes d'adsorption d'E-4G par la B-C-AlCr à différentes températures.

**Figure V.7:** Cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre d'E-4G par les bentonites modifiées.

**Figure V.8:** Cinétique de la diffusion intra-particulaire d'E-4G.

**Figure V.9:** Linéarisation de la cinétique de diffusion intra-particulaire.

## Liste des abréviations

A.I.P.E.A : l'Association Internationale Pour L'Etude des Argiles.

ATD : Analyse thermique différentielle.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

$\text{AlCl}_3$ : trichlorure d'aluminium, ou chlorure d'aluminium (III).

A et B : sont des paramètres d'isotherme de Harkin-Jura.

BET : Bruner, Emmett et Teller.

B-N: bentonite naturelle.

B-P: bentonite purifiée.

B-Al: bentonite intercalée par Al.

B-Fe: bentonite intercalée par Fe.

B-Cr: bentonite intercalée par Cr.

B-Al-Fe: bentonite intercalée par Al-Fe.

B-Al-Cr: bentonite intercalée par Al-Cr.

B-C-Al: bentonite intercalée par CTAB-Al.

B-C-AlCr: bentonite intercalée par CTAB-Al-Cr.

B-HDTMA: bentonite intercalé par l'hexadécyltriméthylammonium bromide.

CEC: Capacité d'échange cationique.

CTAB : Cetyltriméthylammonium bromide; hétéradécyltriméthylammonium bromide.

C: La constante reliée à l'énergie d'adsorption.

C : Concentration initiale exprimée en normalité = 0,02 M.

C : Représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

Ce : La concentration à l'équilibre du l'adsorbat (mg/l).

C<sub>0</sub> : La concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).

DRX : Diffraction des rayons X.

d: La distance inter réticulaire entre deux plans réticulaires de familles (hkl) ; en (Å).

FRX : La fluorescence X.

JBE-4G: Jaune bemacid E-4G.

IRTF : La Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.

IR : Spectrométrie infrarouge.

GET : Géosciences Environnement Toulouse.

K<sub>F</sub>: Constante tenant compte la capacité d'adsorption.

K<sub>RP</sub> : Constante d'équilibre relative au modèle de Redlich –Peterson.

$K_T$  : Constante de Temkin (en  $L \cdot mg^{-1} \cdot TK$ )<sup>-1</sup>.

$K_{LF}$  : Constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir-Freundlich.

$K_1$  : Constante de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $min^{-1}$ ).

$K_2$  : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre ( $g \cdot mg^{-1} \cdot mn^{-1}$ ).

$K_d$  : Constante de vitesse ( $s^{-1}$ ).

$K_d$  : Constante de distribution d'adsorption.

$K$  : Constante de distribution de sorption.

$K_{int}$  : La constante de la diffusion intra particule de Weber en ( $mg/g \cdot min^{1/2}$ ).

LMAE : Laboratoire des Matériaux Applications et Environnement.

$m$  : La masse initiale de l'adsorbant (g).

MEB : Microscopie électronique à balayage.

$n$  : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

$n$  : Nombre entier représentant l'ordre de diffraction de Bragg.

$1/n$  : Constantes tenant compte la capacité d'adsorption, La constante  $n$  (adimensionnelle).

PZC : Le point de zéro charge.

P.I.L.C: Pillared Interlayered Clays.

$q_e$  : La quantité d'adsorbant présente sur l'adsorbant ( $mg/g$ ).

$q_m$  : Quantité adsorbée maximal ( $mg/g$ ).

$q_t$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

$R$  : La constante de gaz parfaits ( $kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ).

$T$  : Température (K) de la solution.

$t$  : Temps (min).

$V$  : Le volume de solution (L).

$V$  : volume de solution ajouté pendant le dosage (mL).

$V_m$  : est le volume gazeux (en  $cm^3$ ) nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monocouche.

$\Delta Q$  : Variation d'énergie d'adsorption (en  $J \cdot mol^{-1}$ ).

$\alpha$  : Le taux d'adsorption initiale en ( $mg/g \cdot min$ ).

$\beta$  : Une constante liée à l'énergie d'adsorption ( $mol^2 \cdot kJ^{-2}$ ).

$\beta$  : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en ( $g/mg$ ).

$\lambda$  : La longueur d'onde du rayonnement monochromatique, exprimée en Å.

$\theta$  : Angle de Bragg de diffraction, exprimé en degrés.

$\varepsilon$  : Le potentiel de Polanyi  $\varepsilon = \ln (1 + 1/Ce)$  .

$\xi$  : Représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

$\Delta H^\circ$ : Variation d'enthalpie ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ).

$\Delta S^\circ$ : Variation d'entropie ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

# Sommaire

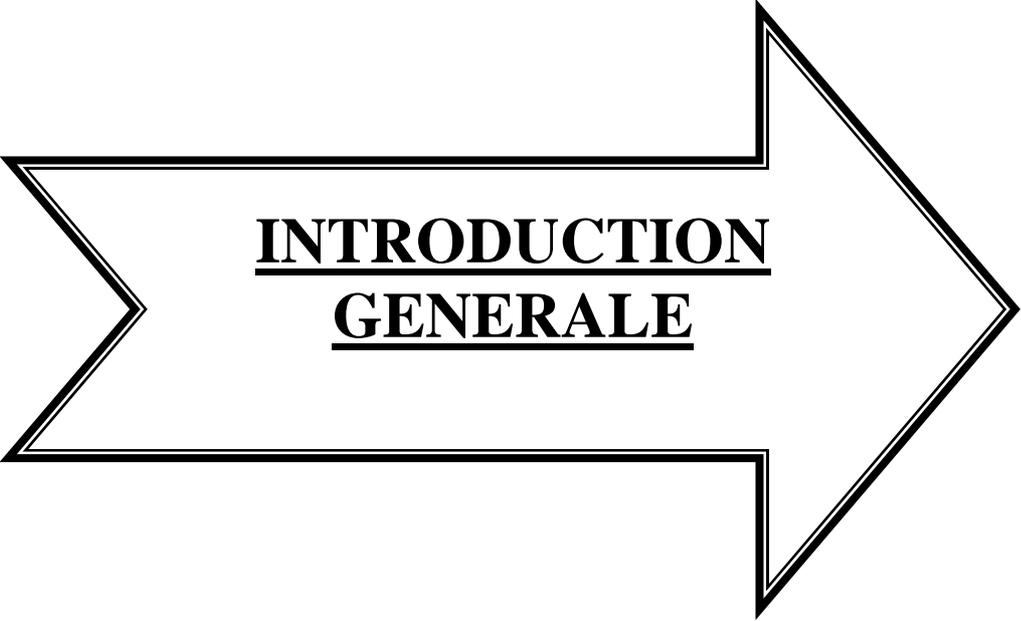
|   |    |
|---|----|
| Liste des Tableaux.....   | ii |
| Liste des Figures.....  | ii |
| Liste des abréviations.....   | v  |
| INTRODUCTION GENERALE.....  | 1  |
| CHAPITRE I.....   | 4  |
| SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....   | 4  |
| I.1 LES ARGILES.....  | 4  |
| I.1.1 Introduction.....   | 4  |
| I.1.2 Définitions.....  | 4  |
| I.1.3 Origine.....  | 5  |
| I.1.4 Structure des Minéraux Argileux.....                            | 5  |
| I.1.4.1 La couche tétraédrique :.....                                 | 6  |
| I.1.4.2 La couche octaédrique.....                                    | 6  |
| I.1.4.3 Classification des Argiles.....                               | 8  |
| I.1.5 Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement..... | 12 |
| I.1.6 La Bentonite.....   | 12 |
| I.1.6.1 Définition.....   | 12 |
| I.1.6.2 Applications de la Bentonite.....                             | 12 |
| I.1.6.3 Propriétés physico-chimiques des montmorillonites.....        | 13 |
| I.1.7 Pontage des argiles.....  | 14 |
| I.1.7.1 Généralité.....   | 14 |
| I.1.7.2 Famille des Complexes Organo-Argileux.....                    | 15 |
| I.1.7.3 Famille des Complexes Inorgano-Organo-Argileux.....           | 15 |
| I.1.7.4 Famille des Complexes Inorgano-Argileux.....                  | 16 |
| I.2 LES COLORANTS.....  | 17 |
| I.2.1 Historique des colorants.....                                   | 17 |
| I.2.2 Généralités sur les colorants.....                              | 18 |
| I.2.3 Définition.....   | 18 |
| I.2.4 Utilisation des colorants.....                                  | 18 |
| I.2.5 Classification des colorants.....                               | 19 |
| I.2.5.1 Classification chimique.....                                  | 20 |
| I.2.5.2 Classification tinctoriale.....                               | 22 |

|  |    |
|--|----|
| I.2.6 Mécanisme de fixation des colorants .....                                    | 24 |
| I.2.7 Toxicité des colorants.....  | 26 |
| I.2.8 Méthodes du traitement les effluents textiles .....                          | 26 |
| I.2.8.1 Méthodes physiques .....   | 26 |
| I.2.8.2 Méthodes chimiques.....  | 27 |
| I.2.8.3 Méthodes biologiques.....  | 28 |
| I.2.8.4 Elimination des colorants textiles par les matériaux Aluminosilicates..... | 29 |
| I.3 ADSORPTION .....   | 30 |
| I.3.1 Introduction .....   | 30 |
| I.3.2 Définition.....  | 30 |
| I.3.2.1 Adsorption Chimique (ou Chimisorption) .....                               | 31 |
| I.3.2.2 Adsorption Physique (ou Physisorption):.....                               | 31 |
| I.3.3 Description du mécanisme d'adsorption .....                                  | 31 |
| I.3.4 Isothermes d'adsorption .....  | 32 |
| I.3.4.1 Classification des isothermes d'adsorption.....                            | 32 |
| I.3.5 Modélisation des isothermes d'adsorption .....                               | 34 |
| I.3.5.1 Le modèle de Langmuir .....  | 35 |
| I.3.5.2 Le modèle de Freundlich :.....   | 35 |
| I.3.5.3 L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R) .....                            | 36 |
| I.3.5.4 Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura.....                                | 37 |
| I.3.5.5 Isotherme de Temkin.....   | 37 |
| I.3.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption .....                              | 38 |
| I.3.6.1 Modèle de pseudo-premier ordre .....                                       | 39 |
| I.3.6.2 Modèle de pseudo-second ordre.....   | 39 |
| I.3.6.3 Modèle d'Elovich.....  | 40 |
| I.3.6.4 Modèle de la diffusion intra particule .....                               | 40 |
| I.3.6.5 Modèle de diffusion dans le film liquide.....                              | 41 |
| I.3.7 Etude thermodynamique.....   | 41 |
| CHAPITRE II.....   | 43 |
| PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA BENTONITE BRUTE ET PURIFEE .....                | 43 |
| II.1 INTRODUCTION .....  | 43 |
| II.2 PROPRIETES DE LA BENTONITE BRUTE ET PURIFIEE .....                            | 43 |
| II.2.1 Composition chimique .....  | 43 |

|  |    |
|--|----|
| II.2.2 Composition minéralogique .....   | 44 |
| II.2.3 Purification de la bentonite Brute .....                                    | 45 |
| II.2.3.1 Sédimentation.....  | 45 |
| II.2.3.2 Lavage par HCl .....  | 45 |
| II.2.3.3 Lavage par l'eau oxygéné H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....              | 45 |
| II.2.4 Diffraction des rayons X .....  | 46 |
| II.2.5 Analyse thermique .....   | 48 |
| II.2.6 Spectrométrie infrarouge (IR) .....   | 50 |
| II.2.6.1 Principe .....  | 50 |
| II.2.7 Microscopie électronique à balayage (MEB).....                              | 52 |
| II.2.8 Surface spécifique .....  | 54 |
| II.2.8.1 La méthode de BET .....   | 54 |
| II.2.8.2 La méthode analytique .....   | 55 |
| II.2.9 Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite .....                    | 55 |
| II.2.9.1 Mesure d'acidité.....   | 55 |
| II.2.9.2 Point de zéro charge PZC.....   | 56 |
| II.2.9.3 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) .....             | 57 |
| II.3 CONCLUSIONS .....   | 59 |
| CHAPITRE III : PREPARATION DES BENTONITES PONTEES .....                            | 60 |
| III.1 PARTIE I.....  | 60 |
| III.1.1 Introduction.....  | 60 |
| III.1.2 Traitement de la bentonite avec des Poly Cations d'oxydes métalliques..... | 61 |
| III.1.3 Préparation des solutions d'intercalation .....                            | 61 |
| III.1.4 Préparation de la bentonite à piliers.....                                 | 62 |
| III.1.5 Préparation de la bentonite à piliers mixtes .....                         | 62 |
| III.1.6 Analyse par diffraction des rayons X .....                                 | 63 |
| III.1.7 Analyse par infrarouge (IR).....   | 65 |
| III.1.8 Les propriétés physico-chimiques de la bentonite pontée .....              | 67 |
| III.1.8.1 Surface spécifique.....  | 67 |
| III.1.8.2 Point de zéro charge PZC .....   | 68 |
| III.1.8.3 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC).....             | 69 |
| III.2 PARTIE 2 .....   | 73 |
| III.2.1 Protocole expérimental d'insertion de la Bentonite par CTAB.....           | 73 |

|  |     |
|--|-----|
| III.2.2 Préparation de la bentonite pontée par CTAB et polycations.....    | 73  |
| III.2.3 Analyse par rayons X.....  | 73  |
| III.2.4 Analyse par infrarouge (IR).....                                   | 74  |
| III.2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....                    | 76  |
| III.2.6 Les propriétés physico-chimiques des bentonites pontées .....      | 77  |
| III.2.6.1 Surface spécifique.....  | 77  |
| III.2.6.2 Point de zéro charge PZC .....                                   | 77  |
| III.2.6.3 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC).....     | 79  |
| III.2.7 Conclusion .....   | 80  |
| CHAPITRE IV .....  | 82  |
| ADSORPTION DE COLORANT PAR LES BENTONITES INSERES PAR<br>POLYCATIONS ..... | 82  |
| IV.1 INTRODUCTION.....   | 82  |
| IV.2 PROPRIETES DU COLORANT.....   | 83  |
| IV.2.1 Détermination de $\lambda_{max}$ .....                              | 84  |
| IV.2.2 Courbe d'étalonnage de l'appareil.....                              | 84  |
| IV.3 ADSORPTION D'E -4G PAR LA BENTONITES PONTÉE.....                      | 85  |
| IV.3.1 Procédure expérimentale .....                                       | 85  |
| IV.3.2 Influence du pH .....   | 85  |
| IV.3.3 Influence du temps de contact .....                                 | 86  |
| IV.3.4 Les isothermes d'adsorption.....                                    | 88  |
| IV.3.5 Influence de la température .....                                   | 89  |
| IV.3.6 Description des isothermes.....                                     | 91  |
| IV.3.6.1 Modèles de Langmuir et de Freundlich.....                         | 91  |
| IV.3.6.2 Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R) .....                        | 93  |
| IV.3.7 Etude cinétique .....   | 93  |
| IV.3.7.1 Modèle du pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....            | 94  |
| IV.3.7.2 Modèle du pseudo seconde ordre .....                              | 94  |
| IV.3.7.3 Modèle de la diffusion moléculaire.....                           | 94  |
| Modèle de la diffusion intra-particulaire .....                            | 94  |
| IV.3.8 Etude thermodynamique.....  | 98  |
| IV.4 CONCLUSION .....  | 102 |
| CHAPITRE V .....   | 103 |
| ADSORPTION DE COLORANT PAR LES ORGANO-INORGANO-BENTONITES.....             | 103 |

|  |     |
|--|-----|
| V.1 INTRODUCTION .....   | 103 |
| V.2 ADSORPTION D'E-4G PAR LES BENTONITES PONTÉES .....                   | 103 |
| V.2.1 Procédure expérimentale.....                                       | 103 |
| V.2.2 Courbe d'étalonnage .....  | 103 |
| V.2.3 Influence du pH.....   | 104 |
| V.2.4 Influence du temps de contact.....                                 | 105 |
| V.2.5 Les isothermes d'adsorption .....                                  | 106 |
| V.2.6 Influence de la température sur la capacité d'adsorption.....      | 107 |
| V.2.7 Description des isothermes .....                                   | 108 |
| V.2.7.1 Modèles de Dubinin–Radushkevich D–R, Harkins-Jura et Temkin..... | 109 |
| V.2.8 Etude cinétique.....   | 110 |
| V.2.9 Etude thermodynamique .....  | 113 |
| V.3. CONCLUSION .....  | 115 |
| CONCLUSION GENERALE .....  | 117 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....  | 119 |



**INTRODUCTION**  
**GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

La question de l'eau, problématique récurrente, est l'une des plus stratégiques de notre temps et des plus difficiles parce qu'elle est associée à la vie et qu'elle n'est pas le produit de l'homme. De ce fait, la pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement, la diminution de la qualité de l'eau et constitue une menace pour la santé publique. Elle suscite actuellement un intérêt majeur partout dans le monde de la part de divers opérateurs (fournisseurs, scientifiques, législateurs, associations,...). Elle est due :

- au rejet de certains composés chimiques dangereux peu ou non biodégradables (hydrocarbures, composés phénoliques, solvants chlorés, chlorophénols, insecticides divers,...) par des industries chimiques, agroalimentaires, para-chimiques, pharmaceutiques, pétrochimiques,...;
- à l'utilisation abusive et parfois sauvage de certains, insecticides, fongicides, herbicides,... qui posent un problème majeur et complexe car, en plus de leur rémanence dans les sols, ils génèrent des produits de dégradation qui peuvent être parfois encore plus toxiques ;
- au rejet des colorants, détergents,... par des industries textiles et de tanneries. Ces produits sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants.

Ces polluants organiques présentent une toxicité certaine. En plus des maladies hydriques qu'ils peuvent causer, certains d'entre eux sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces [1]. De plus, leur déversement dans la nature induit la pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines.

Pour préserver la qualité de l'eau et protéger l'environnement, il a été nécessaire de mettre en place une réglementation antipollution. Des normes de rejets de plus en plus sévères ont été imposées. Pour respecter ces normes, il importe de mettre en place des procédés efficaces de traitement des eaux avant leur rejet dans le milieu récepteur.

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer l'extraction par membrane [2], la coagulation-floculation [3], l'électrolyse [4], l'extraction par solvant [5], l'osmose inverse [6], et l'adsorption [7].

Malheureusement, elles sont d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche d'autres méthodes concurrentes [8, 9]. Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques. Elle est aussi une technique prometteuse due à la facilité d'emploi et au faible coût comparée à d'autres applications. Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abatement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide/liquide.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

Pour de nombreuses applications techniques, les argiles brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation. Le pontage par des métaux comme l'aluminium, le fer, le titane ou le chrome et après un traitement thermique, l'argile acquiert également une grande surface spécifique. L'organophilisation rend les argiles hydrophobes et organophiles, elles deviennent avides de matières organiques d'où une grande capacité d'adsorption [10]. Par contre Les surfactants les plus utilisés pour la préparation des argiles organophiles sont les sels d'alkylammoniums ( Veiskarami et al. 2016).

Le présent travail a pour centre d'intérêt la valorisation d'une bentonite algérienne en modifiant sa structure par différents traitements afin de lui donner des caractéristiques optimums pour son utilisation dans la dépollution des eaux contaminées par les matières organiques. Dans ce contexte, nous avons synthétisé différents types d'adsorbants à partir de la bentonite de Mostaganem modifiée. Cette bentonite qui est une argile type 2 :1, famille de la montmorillonite, elle provient du gisement de M'Zila dans la wilaya de Mostaganem et commercialisée par la société BENTAL.

Nous avons préparé quatre types de complexes inorgano-argileux et deux type d'organo-inorgano-argileux, selon la nature du pilier. Les intercalaires ou solutions pontantes inorganiques sont obtenues généralement par hydrolyse du sel métallique choisi Al(III), Fe(III) et/ou Cr(III) avec une solution basique (NaOH). La solution pontante organique utilisée est la solution de surfactant cationique, le Cetyltriméthylammonium bromure (CTAB).

Ces matériaux abondants et naturels modifiés ont été valorisés par leurs utilisations dans l'élimination en milieu aqueux du colorant acide jaune bemacid E-4G. Ce colorant est utilisé dans la société de textile SOITEX (Tlemcen).

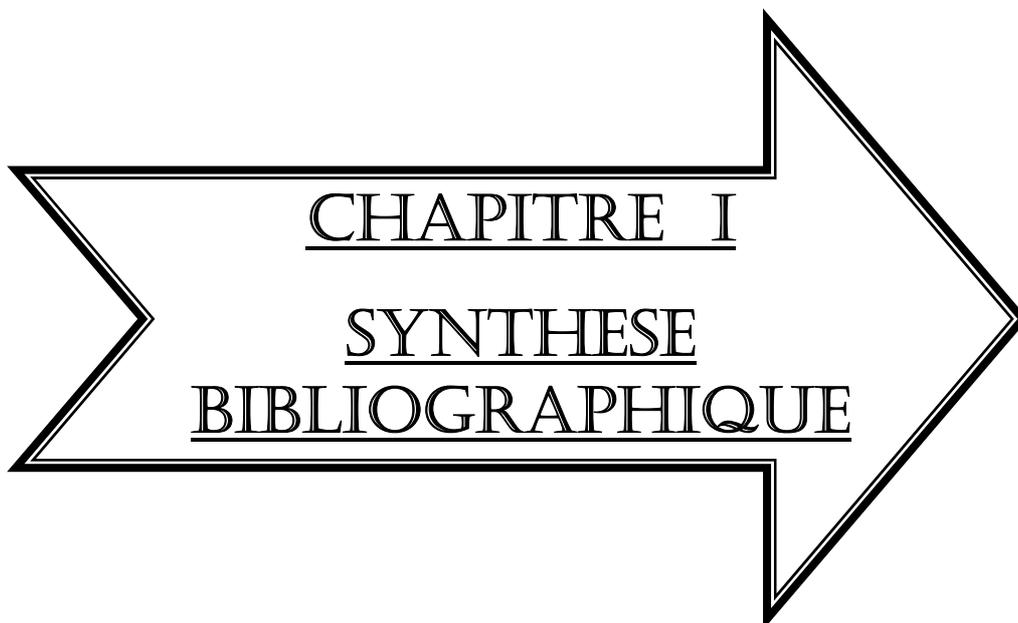
L'étude présentée dans ce manuscrit a été réalisée au laboratoire de Matériaux Applications et Environnement (LMAE) Université de Mascara, en collaboration avec le laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET), Université Paul Sabatier, Toulouse, (France). Le plan de travail de cette thèse, est structuré comme suit :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Il est subdivisé en trois parties, la première donne un aperçu sur les argiles, la deuxième partie résume les généralités sur les colorants synthétiques et la dernière discute le phénomène d'adsorption et la modélisation de ce phénomène.

Le deuxième et le troisième chapitre sont dédiés à la caractérisation des argiles brute, purifiée et pontée. Les matériaux ont été analysés par différentes techniques physico chimiques à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie l'infrarouge (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermique (ATG et ATD), l'analyse chimique élémentaire par fluorescence X (FRX), la mesure de la surface spécifique (BET), la capacité d'échange cationique (CEC) et enfin le point de zéro charge (PZC).

Le quatrième chapitre portera sur l'adsorption du polluant jaune bemacid E-4G par les différentes bentonites pontées B-Fe, B-Cr, B-AlFe et B-AlCr. L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, la température et le pH, seront exposés. Les isothermes, les modèles d'adsorption de Langmuir, Freundlich et d'autres, le suivie d'une étude cinétiques et thermodynamiques sont également présentées.

Le cinquième chapitre portera sur la préparation de nouveaux adsorbants à la fois hydrophobes et organophiles que nous appellerons complexes organo-inorgano-argileux B-C-Al et B-C-AlCr puis on testera leurs pouvoirs de rétention par rapport au colorant. Les paramètres affectant l'adsorption tels que le temps de contact, la température et le pH, seront étudiés. Plusieurs équations mathématiques seront appliquées afin de déterminer l'ordre de la réaction, la capacité et le mécanisme d'adsorption. L'étude thermodynamique a été également examinée et enfin la conclusion générale.



CHAPITRE I  
SYNTHESE  
BIBLIOGRAPHIQUE

## **CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

La synthèse bibliographique présentée dans ce chapitre est divisée en Cinq parties : dans la première nous avons rappelé des notions importantes concernant les argiles, ensuite on a présenté la pollution de l'eau induite par les micropolluants organiques et inorganiques plus précisément, les colorants des industries de textile qui sont toxique et qui nécessitent un traitement efficace avant son rejet dans le milieu naturel. Nous avons présenté des généralités sur les différentes techniques les plus utiles et les plus répandues de traitements en particulier l'adsorption, qui est une méthode de dépollution non destructive.

### **I.1 LES ARGILES**

#### **I.1.1 Introduction**

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à micromètres quelque soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets). Ils sont à l'origine de l'altération par l'eau des autres silicates, mis à part le quartz. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille [11].

Les argiles sont généralement cristallisées, même si des argiles amorphes existent (allophanes dans les sols développés sur substrat volcanique ou andosols) [12]. On les trouve très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques [13].

#### **I.1.2 Définitions**

Il n'existe pas de définition unique du terme "argile". Ce pendant le mot "argile" englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. Les géologues considèrent comme " argile " tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas. Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quel que soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage. Ainsi, dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux, d'où l'argile contiennent le minéral argileux et d'autres matériaux identifiés comme impuretés (exemple : quartz et carbonates) [14].

La première définition scientifique de l'argile date de 1546 [15]. Ensuite se sont succédées des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [16]. L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [17].

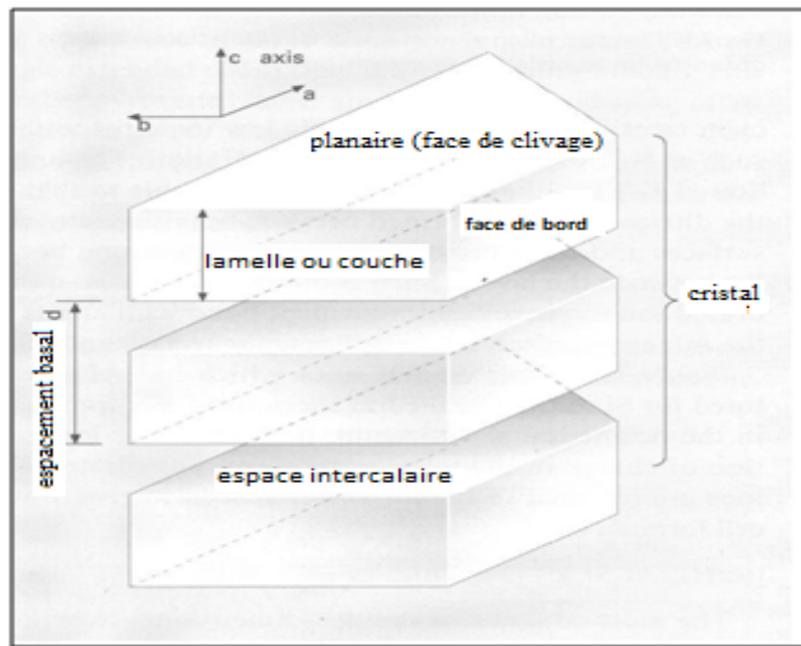
En général, le terme argile se réfère à des composés naturels, qui sont, sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), ou des poudres, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, et devenant durs lorsqu'elles sont séchées. Toutefois une définition minéralogique consiste à considérer les argiles comme une famille des silicates type phyllosilicates.

### **I.1.3 Origine**

Les minéraux argileux proviennent de l'érosion de roches silicatées en particulier de la désagrégation des minéraux composants du granite, mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs : la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite, l'illite et la vermiculite sont des matières de très fines particules, elles peuvent rester sur place (argiles résiduelles), ou bien être transportés sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (ex : argiles des fonds océaniques).

### **I.1.4 Structure des Minéraux Argileux**

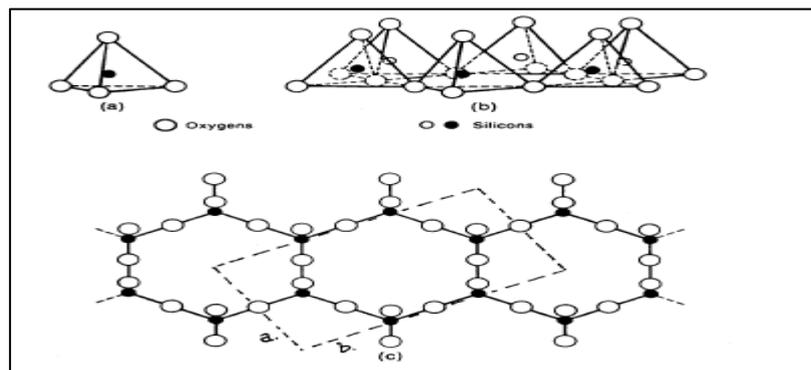
Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates (un empilement de feuillets), comme indiqué sur la figure I.1. Chaque plan est constitué par des atomes sous forme de feuillets. Ces derniers sont formés par une combinaison de couches tétraédriques et octaédriques.



**Figure I.1** Structure générale des phyllosilicates [18].

#### I.1.4.1 La couche tétraédrique :

Les phyllosilicates appartiennent au groupe des silicates, dont l'unité cristallographique de base est le tétraèdre  $\text{SiO}_4$ . Ils sont formés par des arrangements de tétraèdres qui sont susceptibles de développer des feuilletts de grande dimension et dont la structure de base est  $\text{Si}_2\text{O}_5$ , grâce à une liaison entre deux tétraèdres par un oxygène (fig. I.2).



**Figure I.2** Eléments structuraux : les tétraèdres [19].

#### I.1.4.2 La couche octaédrique

Cette structure est composée de deux feuilletts d'oxygènes ou hydroxyles compacts dans lesquelles des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés (fig. I.3).

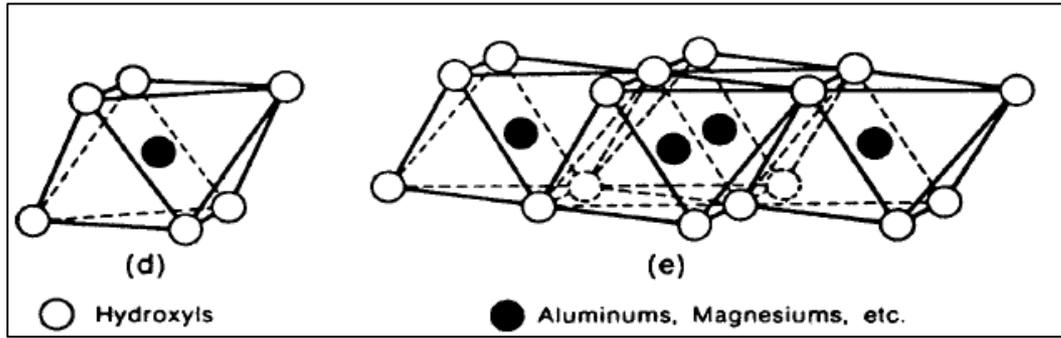


Figure I.3 Eléments structuraux : les octaèdres [19].

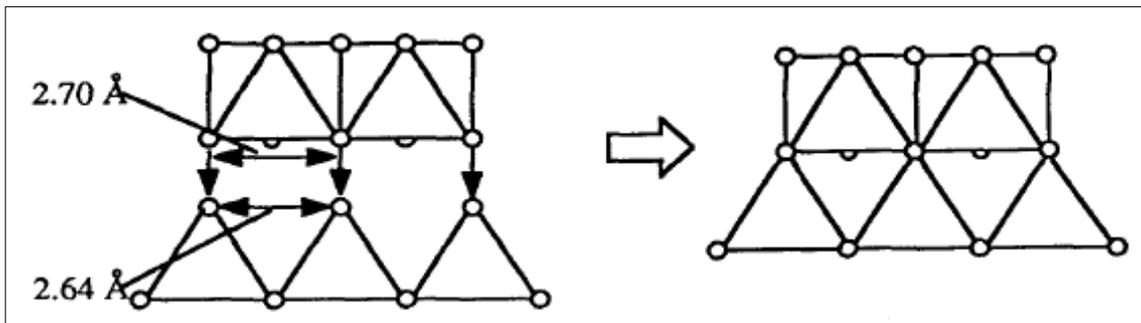


Figure I.4 Agencements des tétraèdres et des octaèdres [21].

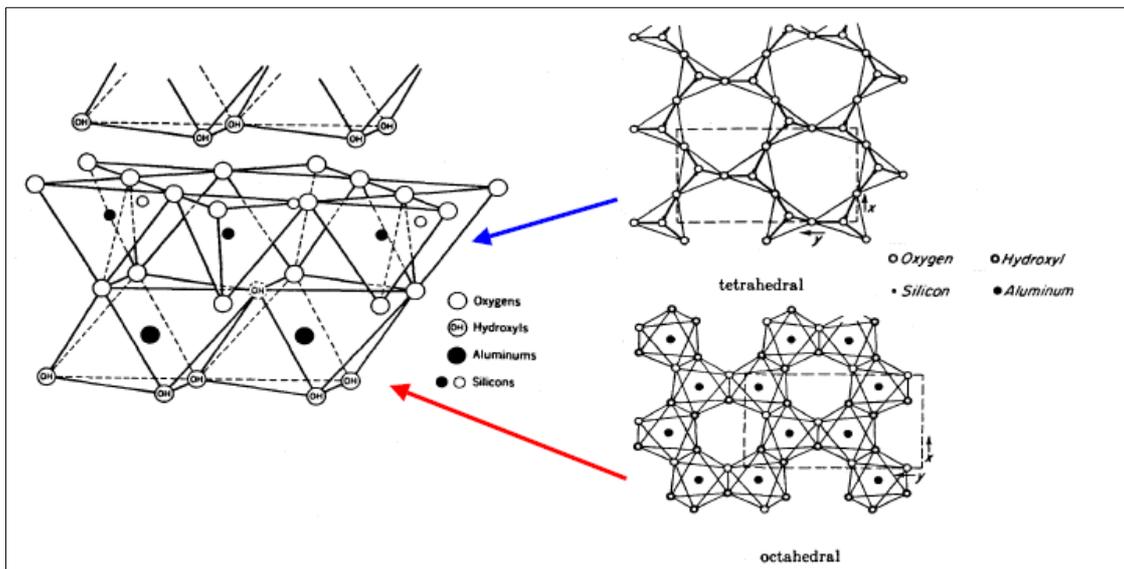


Figure I.5 Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1 [19, 20].

### I.1.4.3 Classification des Argiles

Les travaux de l’A.I.P.E.A (Association Internationale Pour l’Etude des Argiles 1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro (1994) [17], ont permis d’aboutir à une classification (tableau I.1) qui repose sur l’utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires;
- L'épaisseur du feuillet.

**Tableau I.1 :** Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1 [22].

| Feuillet | Charge par maille  | Diocatédrriques  | Triocatédrriques  |
|----------|--|--|---|
| 1: 1     | 0  | Kaolinite<br>(Si <sub>4</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>   | Antigorite<br>(Si <sub>4</sub> )(Mg <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>   |
|          | #0   |  | Berthierines<br>(Si <sub>4-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sup>2+</sup> <sub>6-x</sub> M <sup>3+</sup> <sub>x</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>                    |
|          | #0   | Pyrophyllite<br>(Si <sub>8</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>  | Talc<br>(Si <sub>8</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>   |
| 2: 1     | SMECTITES  |  |   |
|          | 0.4 à 1.2  | Montmorillonite<br>(Si <sub>8</sub> )(Al <sub>4-y</sub> Mg <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>y</sub> <sup>+</sup>                             | Hectorite<br>(Si <sub>8</sub> )(Mg <sub>6-y</sub> Li <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>y</sub> <sup>+</sup>  |
|          |  | Beidellite<br>(Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )Al <sub>4</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>x</sub> <sup>+</sup>                                    | Saponite<br>(Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>x</sub> <sup>+</sup>   |
|          | 1.2 à 1.8  | Illites<br>(Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Al <sub>4-y</sub> M <sup>2+</sup> <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub><br>K <sup>+</sup> <sub>x+y</sub> | Vermiculites<br>(Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6-y</sub> M <sup>3+</sup> <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub><br>K <sup>+</sup> <sub>x-y</sub> |
|          | MICAS  |  |   |
|          | 2  | Muscovite<br>(Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sup>+</sup> <sub>2</sub>                                     | Phlogopite<br>(Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sup>+</sup> <sub>2</sub>   |
| 4        | Margarite<br>(Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sup>2+</sup> <sub>2</sub> | Clintonite<br>(Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sup>2+</sup> <sub>2</sub>                                  |   |

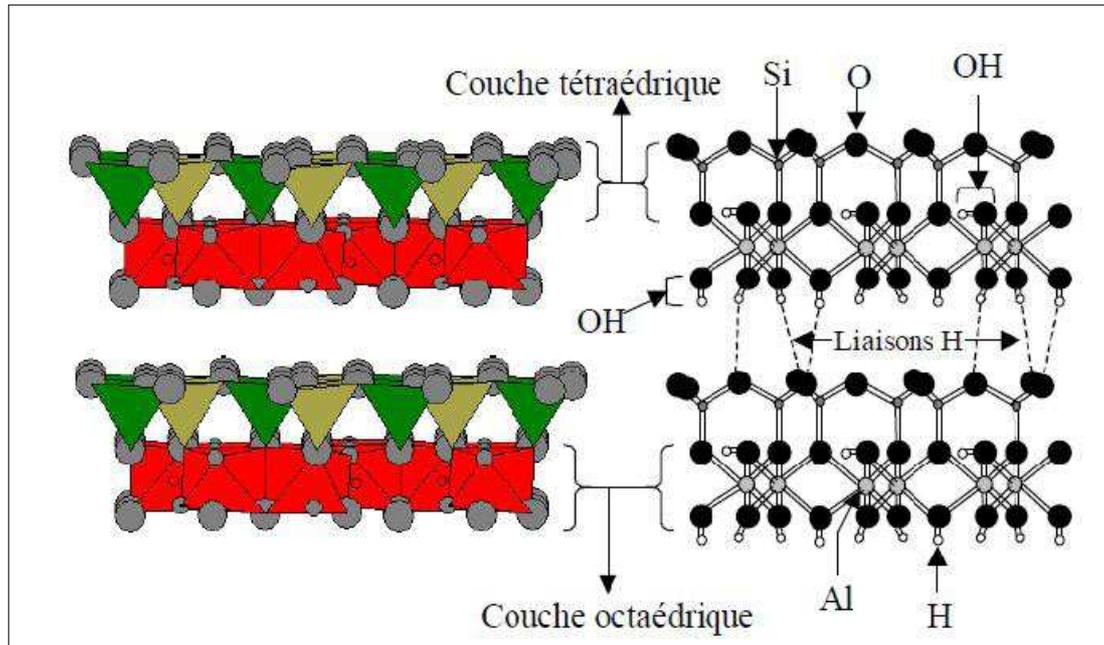
Il existe différentes classifications des argiles, la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi trois groupes de familles les plus importantes : les kaolinites, les smectites et les chlorites.

#### a) Minéraux de type 1:1 (ou T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (fig. I.6). L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite [23].

- **La kaolinite** ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ )  $\text{Al}_2$  ( $\text{OH}$ )<sub>4</sub>

C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates 1 / 1, [24] souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et /ou de feldspaths [23].



**Figure I.6** Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (Cas de la kaolinite).

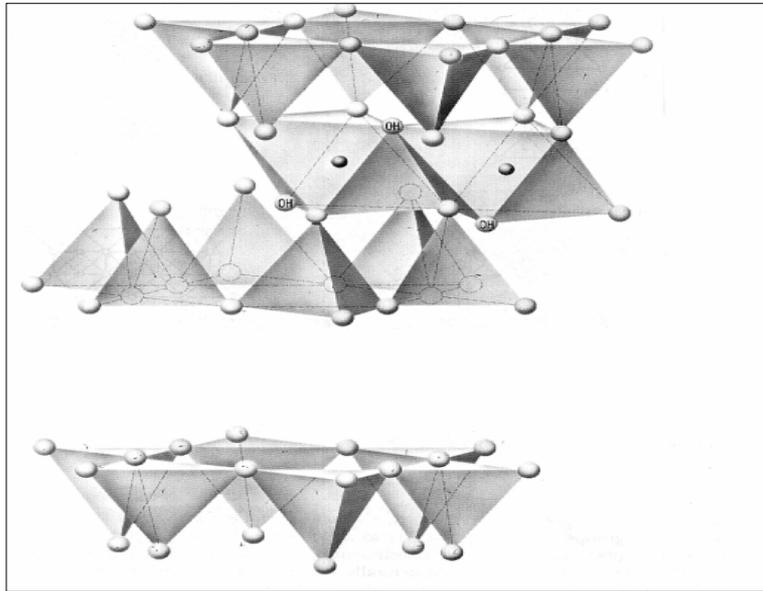
**b) Minéraux du type 2:1 (ou T-O-T)**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (figure I.7). L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15Å, selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas.

- **La smectite** ( $\text{Si}_4$   $\text{O}_{10}$ ) ( $\text{Al}_{5/3}$   $\text{Mg}_{1/3}$ )  $\text{Na}_{1/3}$  ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique. L'épaisseur totale du feuillet et de l'épaisseur interfeuillet associé est d'environ 14 Å [25], les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [26]. Les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient de substitutions iso morphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus

fréquente est la substitution d' $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$ ). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC) [27].



**Figure I.7** Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres. (Cas de la smectite).

### c) Minéraux de type 2 :1 :1 (ou T-O-T-O)

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédriques. L'équidistance caractéristique de ce type est alors d'environ 14 Å, le minérale qui correspond à ce groupe est la chlorite (figure I.8) [23].

- **Les chlorites**

L'espace inter-foliaire des chlorites n'est pas occupé par des cations compensateurs comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement et l'espace basal caractéristique atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température [28].



### **I.1.5 Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement**

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci [31, 32]:

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (rétention du Cs 137) [33];
- Leur rôle de fixateurs des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- Elles jouent le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

### **I.1.6 La Bentonite**

#### **I.1.6.1 Définition**

Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord Taylorite, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de Fort Benton dans la région Wyoming/Montana, aux États-Unis [34].

La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite. La bentonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce. La bentonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite [28].

Le terme bentonite désigne actuellement le nom commercial d'un minéral qui contient essentiellement des smectites, dont la forme géologique la plus commune est la montmorillonite, appellation dérivant du nom d'un gisement à Montmorillon, au sud de la France. Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulгите, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [35].

#### **I.1.6.2 Applications de la Bentonite**

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

majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [36].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [37-40].

### **I.1.6.3 Propriétés physico-chimiques des montmorillonites**

Les substitutions iso morphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite sont à l'origine de la charge négative à la surface des feuillets. Cette charge négative, appelée charge permanente, permet à la montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, CEC) et d'absorber des molécules d'eau (capacité de gonflement). La montmorillonite a plusieurs autres caractéristiques intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son coût modéré et son état colloïdal.

#### **a. La capacité d'échange cationique**

La CEC d'une argile est définie comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale, et concerne à la fois les cations de l'espace inter-foliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets.

La contribution des cations inter-foliaires à la capacité d'échange peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, en supposant que tous les cations interfoliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses. Le sodium et le calcium sont inéchangeables dans les micas, ainsi que les ions de  $K^+$  présents dans les feuillets de l'Illite [41].

#### **b. La surface spécifique**

Les argiles présentent des surfaces spécifiques qui s'étendent sur des surfaces externes et sur les surfaces basales. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de fixation élevé [42].

### **c. Le gonflement : Interactions MMT- Eau**

Les particules de la montmorillonite présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir l'argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue.

Ce phénomène d'ordre capillaire résultant de la granulométrie fine des particules ainsi que de la présence de charges à la surface des feuillets, qui va contribuer à accentuer les interactions montmorillonite-eau.

En effet, deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux:

- Le gonflement inter-foliaire,
- Le gonflement inter particulaire.

### **d. La Colloïdalité**

La colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux, et les particules n'auront plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension. Dans le cas de la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion  $O^{2-}$  et  $OH^-$  fortement liés, autour du quel gravité un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système ( $H^+$  et cations échangeable) [43].

Les grains ainsi chargés négativement sur leur périphérie, se repoussent et il se produit une défloculation avec formation de suspension stable. Dans le cas contraire les particules s'agglomèrent et il y a un phénomène de floculation avec formation de suspension instable. Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevées par sédimentation.

## **I.1.7 Pontage des argiles**

### **I.1.7.1 Généralité**

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques se sont intéressés aux argiles pontées.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros poly-cations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, a structure rigide, avec un grand espacement inter-foliaire [44].

Après la calcination à différentes températures, les poly-cations intercalés, se transforment en piliers sous forme de grappe d'oxydes métalliques rigides et résistant, confèrent à ces solides une stabilité élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité [45], aussi permettent d'écarter les feuillets et de créer un espace inter foliaire plus important, donc favorisant l'adsorption.

Le rapport Métal/OH, la concentration finale en métal et le temps de maturation de chaque solution pontante, ainsi que le ratio solution pontante/argile modifiée influent sur la distance basale obtenue [46].

On peut donc classer les argiles pontées en trois grandes catégories : les complexes organo-argileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.

#### **I.1.7.2 Famille des Complexes Organo-Argileux**

Les argiles modifiées par des composés organiques décrites initialement par Barrer [47] qui introduisit dans l'espace inter foliaire des ions alkylammoniums et qui ont ensuite été développées par d'autres auteurs à partir du 1,4-diazobicyclo (2,2,2) octane [48]. Leur utilisation comme catalyseurs a été restreinte à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300°C, au-delà de laquelle, les intercalaires organiques sont décomposées, conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse.

#### **I.1.7.3 Famille des Complexes Inorgano-Organo-Argileux**

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que Michot et col. (1993), Srinivasan et Fogler (1990) et Montarges et col. (1998) ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénoliques sur des bentonites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques [38-40]. A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés et que l'hydrophobie et l'organophilie augmentent avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

Les argiles modifiées par des composés organométalliques, particulièrement intéressant en catalyse, ont été développées par Pinnavaia et col. Selon une méthode qui consiste à immobiliser dans l'argile des espèces cationiques de type catalyseurs de Wilkinson

telles que par exemple :  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  ;  $\text{Ir}(\text{CO})_{12}$  ;  $\text{Cl}_2\text{Pd}^{\text{II}}\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}^{2+}$  [49]. Ils conduisent à des activités et des sélectivités particulières dans les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation.

#### I.1.7.4 Famille des Complexes Inorgano-Argileux

Pour s'affranchir de l'inconvénient que représente la faible stabilité thermique des organo-argileux, l'idée fut de synthétiser des structures pseudo chlorites qui sont des argiles modifiées par des composés inorganiques. Ceci est le plus aisément réalisé à partir d'hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que l'aluminium [50, 51] et étendu ensuite au Zr [52], Ti [53], Fe [54], et Si [55], Ti, Ga, Nb, V et n'importe quel oxyde métallique en solution, qui forme une espèce polynucléaire par hydrolyse [56].

Ce type d'argile modifiée a été introduit par Brindley et Sempels [57] en 1977 en utilisant une solution d'hydroxyde d'aluminium. Lahav et col. [58] et Shabatai [59] se sont intéressés à la modification des montmorillonites par l'insertion, entre les feuillets, des polycations (Keggin ions ou  $\text{Al}_{13}$ )  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ . Par la suite ce type de traitement ainsi que par les cations  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$  ont été les plus étudiés.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans la modification des argiles, et le traitement est obtenu généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations insérés se transforment en grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, et une surface microporeuse développée [60].

Le pontage se fait selon le protocole général présent dans la figure I.9 [61]:

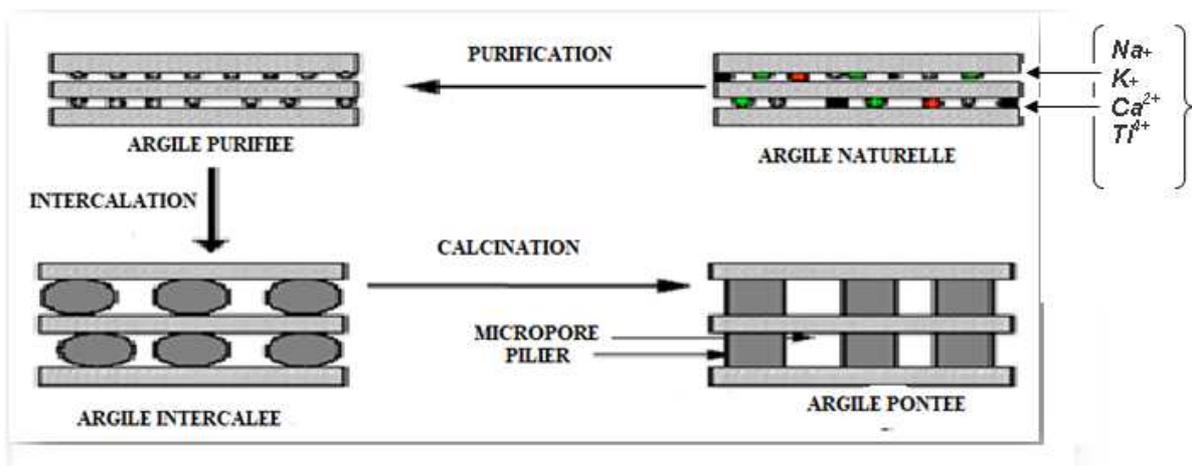


Figure I.9 Schéma du pontage des argiles.

## **I.2 LES COLORANTS**

### **I.2.1 Historique des colorants**

Les colorants sont apparus il y a plus de 4000 ans afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Très tôt, les colorants naturels sont obtenus à partir d'extraits de plantes ou d'animaux, par exemple à partir de fruits, de mûres, de fleurs, de racines et bien d'autres. Une des premières teintures qui fut utilisée est réalisée par l'indigo. Curieusement, elle est encore utilisée de nos jours pour teindre le 'blue jeans' [62].

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché.

Aujourd'hui plus de 5000 colorants synthétiques sont disponibles donnant ainsi naissance à une industrie mondiale représentant plusieurs milliards de dollars. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car ils ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance [63]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [64, 65]. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acide Orange 7)

#### **Quelques dates importantes [66]**

- ✓ Egypte ancienne : utilisation de colorants naturels : coloration avec de la garance (rouge), de l'indigo et de la pourpre.
- ✓ Amérique précolombienne : utilisation de la cochenille (rouge) et de l'indigo.
- ✓ 16<sup>ème</sup> siècle : utilisation de la cochenille et du campêche (bois riche en tanin d'Amérique tropicale).
- ✓ 19<sup>ème</sup> siècle : les colorants sont systématiquement étudiés chimiquement.
- ✓ 1834 : F.F. Runge isole l'aniline à partir du goudron de houille. (l'aniline est à la base de la fabrication de certains colorants).

- ✓ 1856 : W.H. Perkin synthétise la mauvéine et construit la 1ère grande usine de colorants synthétiques.
- ✓ 1862 : P. Griess synthétise les premiers colorants azotés.
- ✓ 1869 : synthèse de l'alizarine (colorant rouge) par G. Graebe et G. Liebermann.
- ✓ 1876 : H. Karo obtient le 1er brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène).
- ✓ 1878 : Synthèse totale de l'indigo par A. De Bayer.

### **I.2.2 Généralités sur les colorants**

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [67].

### **I.2.3 Définition**

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée. Le tableau I.3 représente les groupes chromophores et auxochromes [68-71].

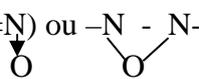
### **I.2.4 Utilisation des colorants**

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- pigments (industrie des matières plastiques) ;
- encre, papier (imprimerie) ;
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;

- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- carburants et huiles (industrie automobile etc.,...) ;
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport,
- colorants textiles à usage médical etc. [72].

**Tableau I.3 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes.

| Groupes chromophores  | Groupes auxochromes  |
|---|--|
| Azo (-N=N-)   | amine primaire (Amino -NH <sub>2</sub> )                           |
| Nitroso (-N=O ou -N-OH)   | amine secondaire (Méthylamino -NHCH <sub>3</sub> )                 |
| Carbonyle (>C=O)  | amine tertiaire (Diméthylamino -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) |
| Vinyle (-C=C-)  | Hydroxyl (-HO)   |
| Nitro (NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)   | Alkoxy (-OR)   |
| Thiocarbonyle (>C=S)  | Groupes donneurs d'électrons                                       |
| Méthine (-CH=, -CR=)  | NH <sub>3</sub> , -COOH, -SO <sub>3</sub> H                        |
| Azométhine (-CH=NH)   | Iodo (I)   |
| Azométhine N substitute (-CH=N-)  | Bromo (Br)   |
| Azoxy (-N=N) ou  | Chloro (Cl)  |

### I.2.5 Classification des colorants

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [73]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse : les colorants naturels et les colorants synthétiques.

#### ➤ Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier

que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

➤ **Les colorants synthétiques**

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène) [74].

Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [75].

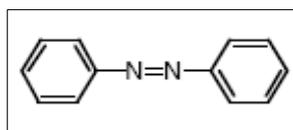
Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = yellow ou G= green; B = blue ; 2B = more blue, etc.) ou une qualité (L = résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800 millions tonnes/an [76].

### I.2.5.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [77]. Nous allons citer quelques exemples en ce qui suit :

*a. Les colorants azoïques*

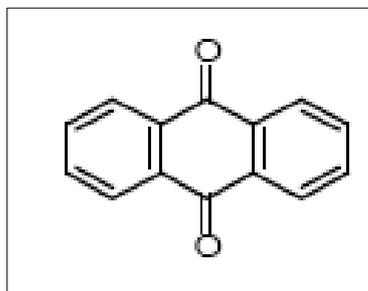
Le groupement chromophore (-N=N-) a été découvert par P. Griess en 1858 [78]. Suivant le nombre de chromophores « azo » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques. Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (figure I.10) [79, 80].



**Figure I.10** Colorant azoïque.

**b. Les colorants anthraquinoniques**

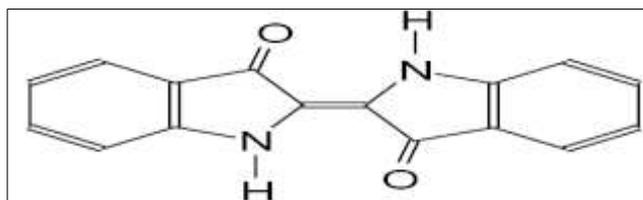
D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène (figure I.11) [81].



**Figure I.11** Colorant anthraquinoniques.

**c. Les colorants indigoïdes**

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine (figure I.12) [82].



**Figure I.12** Colorant indigoïde.

#### d. Les colorants triphénylméthanes

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. Exemple : C.I. Basic Green 4 (figure I.13).

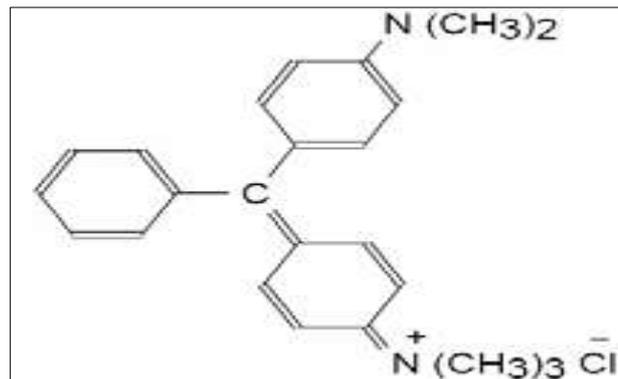


Figure I.13 Structure chimique de C.I. Basic Green 4.

#### e. Les colorants polyméthiniques

Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est (-CH=) ou (-CR=) est le jaune 11 dont la formule est la suivante:

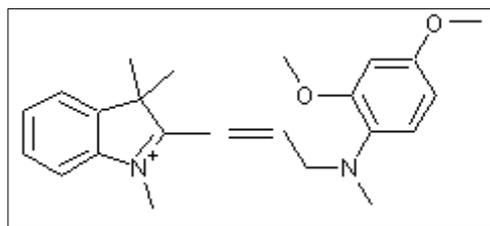


Figure I.14 structure chimique de Jaune 11.

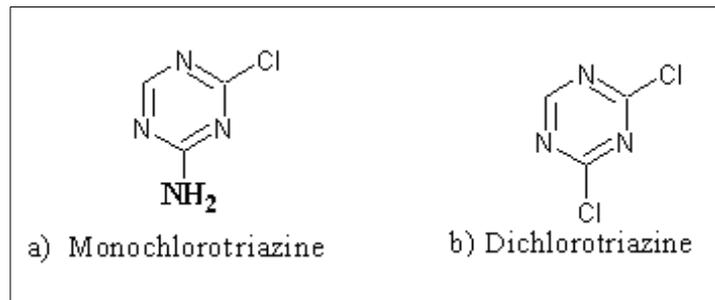
#### I.2.5.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

##### a. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à

la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle sont fixés plusieurs groupements réactifs électrophiles destinés à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH<sub>2</sub> et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine (voir fig. I.15) [83].



**Figure I.15** Les groupes réactifs des colorants réactifs.

#### **b. Les colorants directs**

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO<sub>3</sub>Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc). Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [69].

#### **c. Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, poly acrylonitrile...).

#### **d. Les colorants acides ou anioniques**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité

colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

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

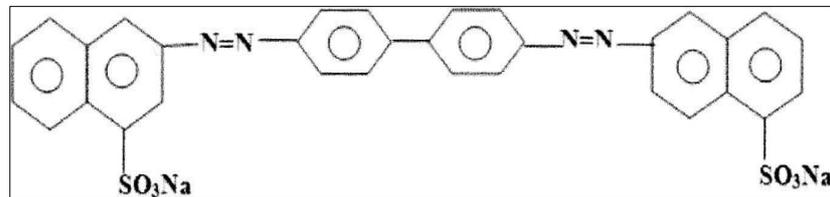


Figure I.16 Formule développée du rouge Congo.

### e. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (figure I.17).

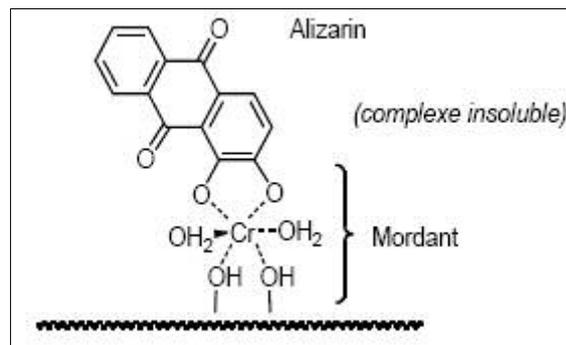


Figure I.17 Comportement du colorant à mordants en présence du textile.

### I.2.6 Mécanisme de fixation des colorants

On peut schématiser la structure colorant-fibre ; une fois le colorant est fixé sur la fibre ; comme suit [84]:

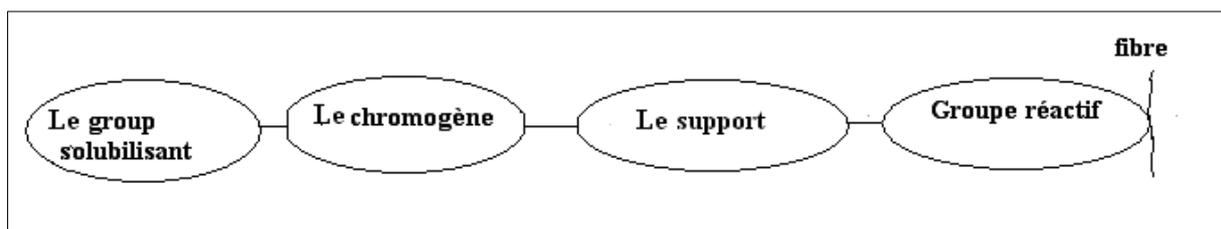
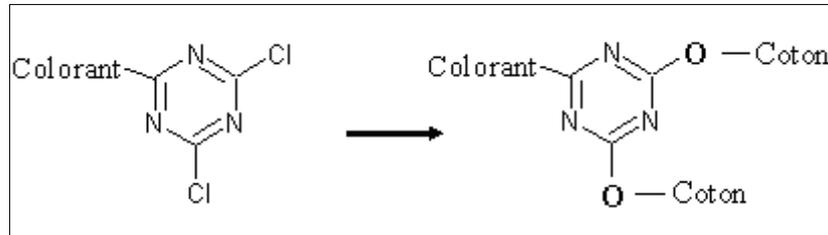


Figure I.18 Fixation des colorants.

Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant [69], par exemple, la fixation d'un colorant réactif sur le coton. C'est le groupement réactif du colorant qui va réagir avec le groupement réactif de la fibre.



**Figure I.19** Fixation du colorant réactif sur du coton.

Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ces constituants chimiques. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaison covalente par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées [87].

La réaction entre le colorant et la cellulose est provoquée par un agent alcalin (soude caustique- carbonate de sodium) qui absorbe l'atome du groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose. Le pourcentage de fixation des colorants diffère d'un colorant à un autre.

D'après le tableau ci-dessous, nous voyons que le taux de fixation n'atteint pas toujours les 100%. Les colorants qui ont un taux de fixation élevés sont les colorants azoïques (90-95%) et basiques (98%), ce sont les plus utilisés dans l'industrie textile.

**Tableau I.4:** taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [85].

| 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        |
| Soufre             | 60-70       | cellulose        |

### **I.2.7 Toxicité des colorants**

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre, ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études [86, 87] ont montré les effets toxiques et/ou cancérigènes des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de baryum et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [77].

Miller [88] s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ( $-N=N-$ ). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang. L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko [89] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle.

### **I.2.8 Méthodes du traitement les effluents textiles**

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

#### **I.2.8.1 Méthodes physiques**

##### **➤ Filtration sur membrane**

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

organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [90].

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent original [77].

➤ **Adsorption**

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

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [91].

➤ **Coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [92, 93]. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

### **I.2.8.2 Méthodes chimiques**

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

constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [94].

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis [94]. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. On peut traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium mais, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalo méthanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation [95].

### **I.2.8.3 Méthodes biologiques**

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

#### **➤ Traitement aérobie**

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

#### **➤ Traitement anaérobie**

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

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure poly aromatique complexe et leur nature réfractaire. Vencesl au et col. Ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques [91].

#### **I.2.8.4 Elimination des colorants textiles par les matériaux aluminosilicates**

Le traitement des effluents nécessite l'utilisation de plusieurs méthodes : physiques, chimiques et biologiques. Cependant, ces méthodes sont parfois très onéreuses et présentent certains inconvénients comme le coût élevé de l'opération.

Pour cela, plusieurs recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût utilisant des matériaux abondants et des déchets (ex : agricoles) comme adsorbants. L'utilisation de ces adsorbants offre des avantages considérables par rapport aux méthodes traditionnelles du point de vue de l'environnement [96-103]. Cependant dans la littérature plusieurs argiles ont été testées pour l'adsorption des colorants :

##### ➤ **Les sépiolites**

Özcan et col. ont réalisé une étude cinétique et thermodynamique sur l'adsorption d'un colorant acide (Bleu 193) en solution aqueuse par une sépiolite naturelle [104], et modifiée par un sel d'ammonium [105].

##### ➤ **Les zéolites**

Armagan et col. (2004) ont étudié l'adsorption de colorants réactifs par des zéolites naturelles et modifiées [106]. Dans un autre travail, Wang et col. (2006) ont utilisé la MCM-22 pour l'adsorption d'un colorant basique en solution aqueuse [107]. Dans une autre étude, Benkli et col. (2005) ont préparé une zéolite modifiée par un sel organique pour l'appliquer dans l'adsorption de colorants réactifs [108].

##### ➤ **Les montmorillonites**

Wang et col. (2004) ont étudié l'adsorption de colorants basiques sur la montmorillonite naturelle [109]. De son côté, Wibulswas (2004) a étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur une montmorillonite modifiée par un sel d'ammonium [110]. Dans une autre étude, Polubesova et col. (2004) ont étudié l'adsorption de l'alizarinate par une montmorillonite sodique [111].

➤ **Les smectites**

Ogawa et col. (1996) ont étudié l'adsorption d'un colorant cyanine cationique par une smectite [104]. De leurs parts, Czimerová et col. (2004) ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur une smectite [112].

Autres chercheurs ont montré que l'adsorption du violet cristallisé et du vert de malachite sur la Kaolinite est plus importante avec l'augmentation de la température. Dans un autre travail, Bikov et col. ont montré que le bleu du méthylène s'adsorbe mieux que le "rouge Congo" sur des argiles d'Ukraine.

➤ **Les bentonites**

Ozcan A.S. et col. ont étudié l'adsorption d'un colorant acide (Bleu 193) dans une solution aqueuse par une bentonite sodifiée [102], et par des bentonites modifiées organiquement par intercalation des sels d'ammonium [108]. De leurs côtés, Baskaralingam et col. (2006) ont étudié l'adsorption de colorants acides sur des bentonites modifiées par des sels d'ammonium [113].

### **I.3 ADSORPTION**

#### **I.3.1 Introduction**

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds des eaux usées [114]. En effet, l'adsorption des espèces toxiques sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité [115]. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi [116]. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant [117]. Pour être utilisable à des fins séparatives, elle doit être réversible [118].

#### **I.3.2 Définition**

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [119]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [120]. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du

solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

### I.3.2.1 Adsorption Chimique (ou Chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbé. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [121]. Ils existent des cas où des groupements réactifs greffés peuvent former des longues chaînes (cas des silices modifiées).

### I.3.2.2 Adsorption Physique (ou Physisorption):

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol [119, 121].

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles- dipôles, liaison hydrogène ou de Van der Waals [122, 123]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile (voir le tableau I.5).

**Tableau I.5 :** Comparaison entre les deux types d'adsorption.

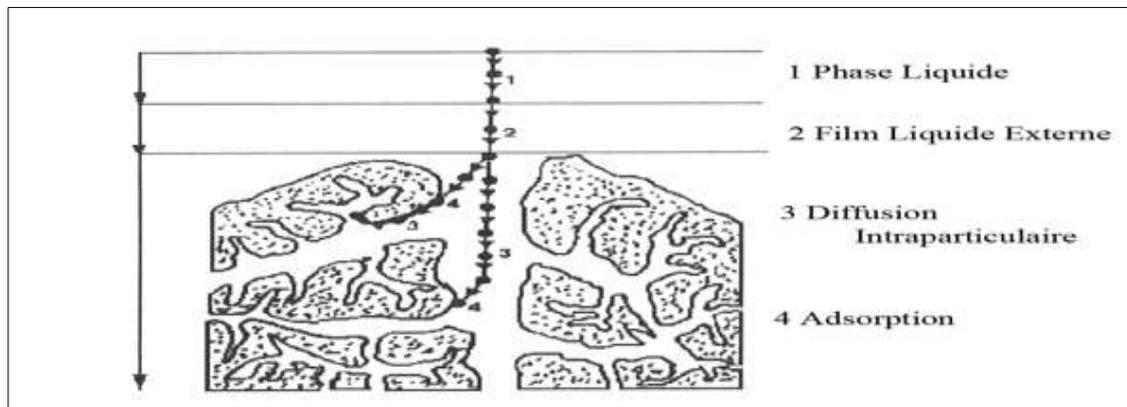
| Propriété                | Adsorption physique                         | Adsorption chimique                        |
|--------------------------|---|--|
| Type de liaison          | Physique                                    | Chimique                                   |
| Chaleur d'adsorption     | < 20 kcal/mole (à revoir)                   | Entre 20 et 100 kcal/mole                  |
| Température du processus | Favorise à un abaissement de la température | Favorise à un croisement de la température |
| Désorption               | Facile                                      | Difficile                                  |
| Spécificité              | Nom spécifique                              | Spécifique (dépend de la nature des liens) |

### I.3.3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.20 [124] représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les

molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure I.20** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

### **I.3.4 Isothermes d'adsorption**

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

#### **I.3.4.1 Classification des isothermes d'adsorption**

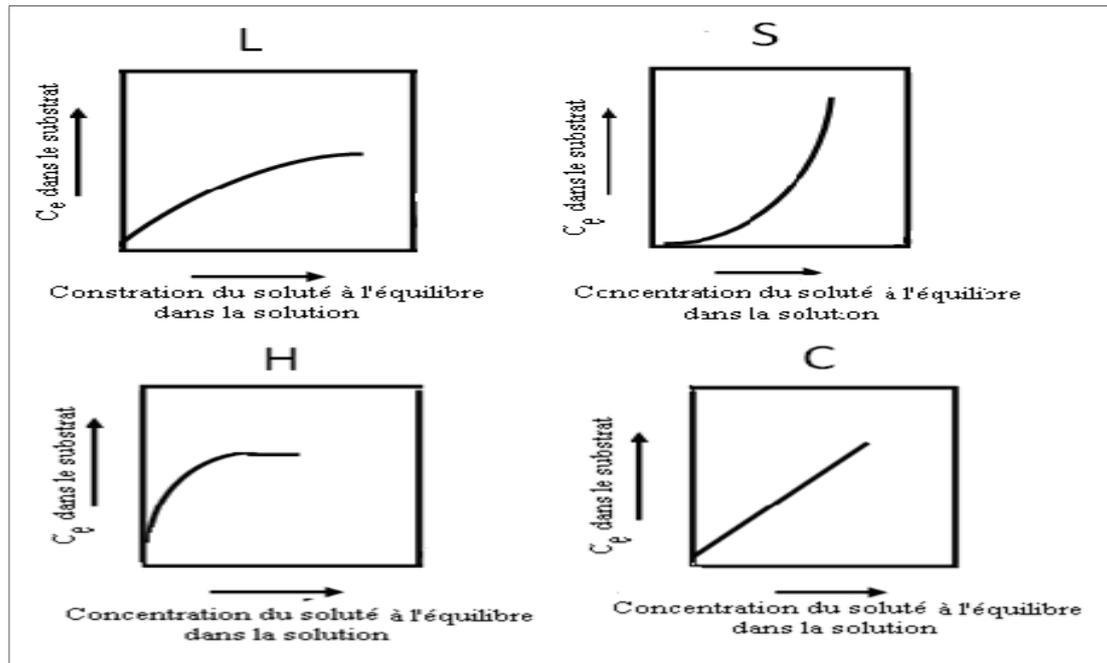
Expérimentalement, on distingue

quatre classes principales d'isothermes nommées :S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I.21 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [125]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.

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



**Figure I.21** Classification des isothermes d'adsorption [126].

**a) Isotherme de type «L»**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [126].

**b) Isotherme de type «S»**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [126].

**c) Isotherme de type «H»**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [126].

**d) Isotherme de type «C»**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [126].

**I.3.5 Modélisation des isothermes d'adsorption**

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, afin de faire le lien entre la masse de l'adsorbat fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration sous laquelle cet équilibre a lieu ( $C_e$ ). Il s'agit de la relation non cinétique  $q_e = f(C_e)$ , et on la nomme isotherme [127]. En général, la concentration de l'adsorbat retenu par l'adsorbant s'obtient en calculant la différence entre la concentration initiale  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C_e$ , selon l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m_{\text{adsorbant}}} \quad (\text{I.1})$$

Avec :

$q_e$  : la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant (mg/g);

$C_e$  : la concentration à l'équilibre du l'adsorbat (mg/L);

$C_0$  : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

$m$  : la masse initiale de l'adsorbant (g) ;

V : le volume de solution (L).

Différents modèles ont été mis en place pour représenter la relation [128] entre  $q_e$  et  $C_e$ . Outre que les modèles simples élaborés par Freundlich et Langmuir, il existe des modèles plus complexes, qui tiennent compte de conditions spécifiques telles que des variations de force ionique, des effets électrostatiques, ou encore des interactions entre molécules d'adsorbat. Parmi les modèles les plus répondus, on distingue :

### I.3.5.1 Le modèle de Langmuir

Selon Langmuir (1915), à l'équilibre, a décrit l'équation suivante [129]:

$$q_t = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.2})$$

$q_e$  : est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g) ;

$C_e$  : est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).

Les paramètres  $q_m$  (mg/g) et  $K_L$  ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$  ou  $\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption.

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.2) en  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  permettent de déterminer  $q_m$  et  $K_L$ .

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système d'adsorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions ( $R_L$ ), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivante [130] :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (\text{I.3})$$

$C_0$ : la concentration initiale (mg/L)  $R_L = 0$  : il est irréversible ;  $0 < R_L < 1$  : favorable

$R_L = 1$  : linéaire ;  $R_L > 1$  : non favorable

### I.3.5.2 Le modèle de Freundlich :

D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) ; le modèle empirique basé sur la relation entre la quantité adsorbée  $q_e$  et la concentration résiduelle du soluté  $C_e$ , selon la relation suivante [131]:

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (\text{I.4})$$

La Linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.5) en  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permettent de déterminer  $K_f$  et  $n_f$  [129].

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (\text{I.5})$$

Avec :

$q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre ;

$C_e$ : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption ;

$K_f$ : constantes tenant compte la capacité d'adsorption ;

$1/n$  : constantes tenant compte la capacité d'adsorption, La constante  $n$  (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

Il est généralement admis que des faibles valeurs de  $n$  ( $0,1 < n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < n < 1$ ) ou faible ( $n > 1$ ). La constante «  $n$  » est très souvent remplacé par «  $1/n$  » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si  $n$  (ou  $1/n$ ) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C [132].

### I.3.5.3 L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est liée au degré de remplissage des pores [133]. Cette isotherme suppose une surface hétérogène et est exprimée comme suit [134] :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{I.6})$$

Avec :

$q_e$ : la quantité d'ions métallique adsorbés par poids spécifique (mg/g) ;

$q_m$  : capacité maximum d'adsorption dans les micropores ;

$\beta$  : une constante liée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ )

$\varepsilon$  : le potentiel de Polanyi  $\varepsilon = \ln(1 + 1/C_e)$  ;

$C_e$ : la concentration en équilibre des ions métalliques en solution (mg/ L) ;

$R$ : la constante de gaz parfaits ( $\text{kJ.K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) ;

$T$ : température (K) de la solution.

L'isotherme de D–R peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{I.7})$$

$\beta$  est calculé à partir de la pente du tracé de  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$ , et l'énergie moyenne d'adsorption  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) peut être obtenue à partir des valeurs de  $\beta$  [135] en employant l'équation suivante [116]:

$$E = (-2\beta)^{-1/2} \quad (\text{I.8})$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption ( $E$ ) calculée à partir de l'isotherme de D–R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [136].

- ✚  $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$  : la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- ✚  $E$  est entre 8 et 16  $\text{kJ mol}^{-1}$  : l'échange ionique est le facteur dominant.
- ✚  $E > 16 \text{ kJmol}^{-1}$  : la sorption est dominée par diffusion intra particule [132].

#### I.3.5.4 Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura

C'est une isotherme d'adsorption multicouche, qui peut être expliquée par une distribution hétérogène des pores. Elle est exprimée par la relation suivante [137]:

$$q_{e=} = \left( \frac{A}{B + \log C_e} \right)^{1/2} \quad (\text{I.9})$$

Où  $A$  et  $B$  sont des paramètres d'isotherme de Harkin-Jura.

La forme linéaire de cette équation est

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log C_e \quad (\text{I.10})$$

#### I.3.5.5 Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin [138] repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement  $\theta$ . C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène [139].

Plusieurs auteurs [140] proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant  $q_e$  ou  $\theta$  en fonction de  $\ln C_e$ .

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T C_e) \quad (\text{I.11})$$

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

T : température absolue (en K)

$\Delta Q$  : Variation d'énergie d'adsorption (en  $\text{J.mol}^{-1}$ )

$K_T$  : constante de Temkin (en  $\text{L.mg}^{-1}$ )

Ce tracé de  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , permet de déterminer  $BT = \frac{RTq_m}{\Delta Q}$

Puis en introduisant une valeur de  $q_m$  (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption  $\Delta Q$ .

### I.3.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend de la nature du système étudié. Une représentation simple peut se faire par trois modèles [142, 143].

- ✓ Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles (situation rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite).
- ✓ Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux (situation assez fréquente rencontrée avec les particules de minéraux argileux constituées de quasi cristaux et possédant des espaces inter foliaires accessibles).
- ✓ Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro ou macropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs [144, 145] considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

### **I.3.6.1 Modèle de pseudo-premier ordre**

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant, et que l'adsorption est réversible. L'expression de pseudo-premier ordre, est de la forme [146, 147] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \tag{I.12}$$

Un développement de ce modèle prenant en compte la réaction de désorption est également proposée [141, 148] :

L'intégration de l'équation (I.13) donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \tag{I.13}$$

Ou:

$K_1$ : constance de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

$q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g).

### **I.3.6.2 Modèle de pseudo-second ordre**

Selon Ho et McKay, (1998) ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [149]. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^n \tag{I.14}$$

L'intégration de l'équation (I.15) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{I.15}$$

**K<sub>2</sub>**: constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$ ).

L'expression suivante démontre la vitesse initiale de sorption  $h$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) [150].

$$h = K_2 q_e^2 \quad (\text{I.16})$$

### I.3.6.3 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbant-adsorbant [151]. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{I.17})$$

En simplifiant l'équation d'Elovich [152] : dans les conditions initiales :  $\alpha \beta \gg 1$ ,  $q_t = 0$  à  $t = 0$  et  $q_t = q_t$  à  $t = t$ , l'équation s'écrit comme suit :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{I.18})$$

Où :

$\alpha$  : Le taux d'adsorption initiale en ( $\text{mg/g min}$ )

$\beta$  : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en ( $\text{g/mg}$ ).

### I.3.6.4 Modèle de la diffusion intra particule

Généralement il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux et qui sont les suivantes [153]:

- ✓ Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- ✓ Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
- ✓ Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les pores;
- ✓ Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

→ **Coefficient de diffusion**

Le coefficient de diffusion intraparticulaire est déterminé par le modèle de Weber et Morris [154]. Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure.

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{\text{int}} t^{0,5} + X_i \quad (\text{I.19})$$

Où :

$K_{\text{int}}$  : La constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g min<sup>1/2</sup>)

$q_t$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  (mg.g<sup>-1</sup>)

$X_i$  : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

$t$  : temps (min)

### **I.3.6.5 Modèle de diffusion dans le film liquide**

Le modèle cinétique de diffusion dans le film liquide (couche limite) est donné par l'équation suivante [155] :

$$-\log\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) = K_d t \quad (\text{I.20})$$

$K_d$  : constante de vitesse (s<sup>-1</sup>)

### **I.3.7 Etude thermodynamique**

De façon générale une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final. Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique ( $\Delta H$ ) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique ( $\Delta S$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.21})$$

$$\Delta G = -RT\ln K \quad (\text{I.22})$$

$\Delta H$  : variation d'enthalpie (KJ.mol<sup>-1</sup>) ;  $\Delta S$ : variation d'entropie (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par  $\Delta G$  (KJ.mol<sup>-1</sup>), qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante.

Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable, la condition est donc que l'énergie libre soit négatif ( $\Delta G < 0$ ).

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [156].

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation (I.23).

La relation thermodynamique  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  associée à la relation de Vant' Hoff [157]:  $\Delta G = -RT \ln K$ , nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [158] :

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{I.23})$$

K : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits 8,31 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

T : température

$$K = \frac{q_e}{C_e} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{I.24})$$



CHAPITRE II  
PROPRIETES  
PHYSICO-  
CHIMIQUES DE LA  
BENTONITE BRUTE  
ET PURIFIE

## **CHAPITRE II PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA BENTONITE BRUTE ET PURIFIEE**

### **II.1 INTRODUCTION**

Une connaissance précise des propriétés texturales et structurales des argiles telle que, la distance inter lamellaire, les plans réticulaires (hkl), la surface spécifique et la porosité contribue à une meilleure identification et quantification des différents constituants de ces matériaux et à une meilleure compréhension des mécanismes de rétention des polluants organiques et inorganiques. Ces propriétés nécessitent l'association de plusieurs techniques analytiques qui permettent la caractérisation des matériaux. En fonction de ces techniques, il est possible d'avoir des informations sur la structure, la composition et la morphologie [159].

Nous présenterons en premier lieu, les propriétés physiques de la bentonite naturelle et purifiée notamment, la composition chimique et minéralogique. Nous évoquerons aussi les techniques de caractérisation des solides telles que : la diffraction des rayons X (DRX), analyses thermique différentielle et gravimétrique (ATD et ATG), la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier IRTF et la mesure de la surface spécifique (méthode BET et analytique).

Nous donnerons également un aperçu sur la mesure du pH du milieu, le point de zéro charge (PZC) et la capacité d'échange cationique (CEC).

### **II.2 PROPRIETES DE LA BENTONITE BRUTE ET PURIFIEE**

L'argile qui fait l'objet de ce travail provient de Mostaganem (M'zila), nommé Bentonite de Charge Industrielle, commercialisée par la société ENOF, situé au niveau du port de Mostaganem. Cette bentonite est finement broyée de couleur crèmeuse n'a subit aucun traitement préalable contrairement à celle de forage.

#### **II.2.1 Composition chimique**

Le résultat de l'analyse chimique quantitative de la bentonite naturelle réalisée par fluorescence X est représenté dans le tableau suivant :

**Tableau II.1 :** Analyse chimique de la bentonite naturel (% en poids).

| Composant    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | PAF  |
|--------------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|-----------------|-------------------|-------------------------------|------------------|------|
| Pourcentage% | 64,22            | 11,62                          | 9,33 | 4,88                           | 3,47 | 0,46            | 3,38              | 0,03                          | 1,06             | 1,55 |

La silice, l'alumine et la chaux sont les oxydes constitutifs majoritaires de notre échantillon. Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire silice sur alumine (SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est égale **5,53** pour la bentonite naturel. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre (supérieure à 60%). Certains auteurs présentent ce rapport comme le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite, notamment sa valeur varie entre 2 et 5,5 [160,161]. Cet écart suggère la présence d'une quantité importante de silice libre dans l'échantillon de l'argile naturelle.

La teneur en oxyde de fer, est assez importante dans notre bentonite. D'après la littérature, le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goéthite (FeOOαH), et/ou d'oxydes tels que l'hématite (α Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et la maghémite (γ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [162,163].

### II.2.2 Composition minéralogique

La teneur de chaque minéral existant dans la bentonite brute est montrée dans le tableau suivant :

**Tableau II.2 :** Composition minéralogique de la bentonite naturelle.

| Minéraux présents   | Composition en % |
|---|------------------|
| Quartz SiO <sub>2</sub>   | 15,5             |
| Calcite CaCO <sub>3</sub>   | 10               |
| Dolomite Ca Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 02               |
| Albite NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>   | 20               |
| Illite K <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O | 16               |
| Kaolinite Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>                                    | 07               |
| Montmorillonite Al <sub>2</sub> [(Si <sub>4</sub> Al) O <sub>10</sub> ][OH] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O     | 25               |
| Minéraux ferrugineux +Autres  | 4,5              |

✓ On constate d'après ce tableau que :

Notre bentonite renferme plus de la Montmorillonite, de la kaolinite et de l'illite comme des minéraux argileux. L'origine de l'oxyde de calcium est la calcite et la dolomite.

Le pourcentage de la silice est partagé entre les différents minéraux argileux et la silice libre sous forme de quartz et l'albite. Les autres composés notamment ferriques représentent 4,5 %. Ces résultats trouvés seront normalement approuvés par l'analyse de diffraction X.

### **II.2.3 Purification de la bentonite Brute**

Pour la purification de l'argile brute, on suit un protocole expérimental bien défini afin d'éliminer les impuretés telles que le quartz et les carbonates. La démarche à suivre est la suivante :

#### **II.2.3.1 Sédimentation**

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant entre la taille des particules et leur vitesse de chute dans un liquide donnée, et qui permet l'élimination de la matière insoluble dans l'eau.

Pour la purification de la bentonite, 10 g d'argile brute sont dispersés dans une éprouvette contenant 1 litre d'eau distillée sous agitation pendant 20 minutes à température ambiante, ensuite la suspension argileuse est laissée au repos pendant une nuit. La partie surnageant récupérée est filtrée, séchée à 80 °C pendant une nuit, broyée, tamisée et stocké dans un dessiccateur.

#### **II.2.3.2 Lavage par HCl**

20 g de la bentonite obtenue sont immergés dans une solution contenant 500 mL de HCl (0,1N) sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 h, pour éliminer les carbonates  $(CO_3)^{2-}$ . L'argile est ensuite filtrée puis lavée à l'eau distillé jusqu'à disparition des ions chlorures testés aux nitrates d'argent  $AgNO_3$ . L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.

#### **II.2.3.3 Lavage par l'eau oxygéné $H_2O_2$**

20 g d'argile obtenue sont mis dans 500 mL de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) pendant une nuit, puis chauffée à 70 °C pendant 30 min afin d'éliminer la matière organique. L'argile récupérée est filtrée par centrifugation puis lavée à l'eau distillée.

## **II.2.4 Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X, nous a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute et purifiée. La diffraction des rayons X est un bon moyen d'identifier la structure d'un composé. Elle est basée sur la relation de Bragg [164] :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{II.1})$$

Avec

$\lambda$ : la longueur d'onde du rayonnement monochromatique, exprimée en Å

$\theta$ : angle de Bragg de diffraction, exprimé en degrés.

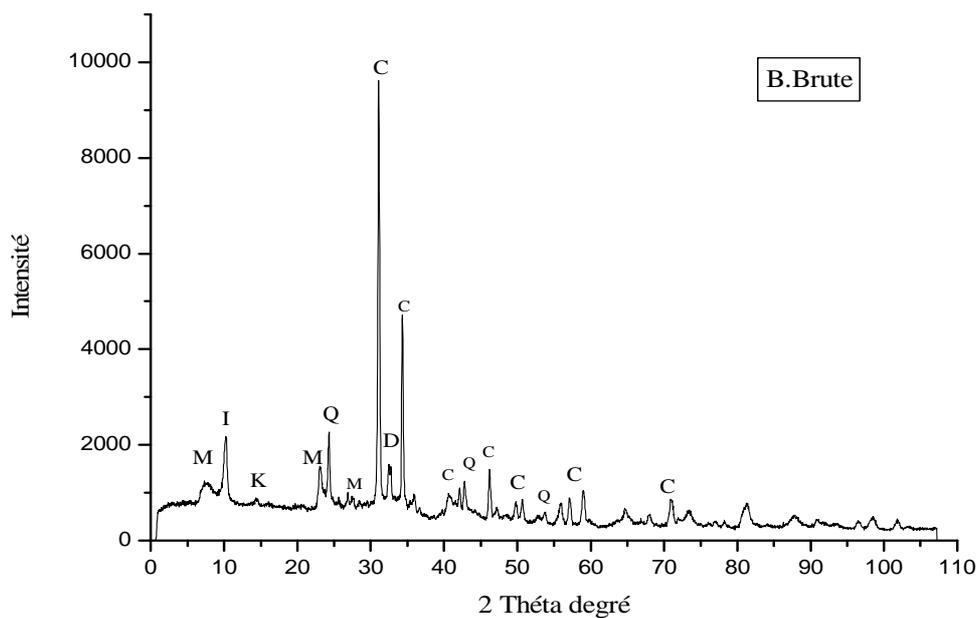
$d$ : la distance inter réticulaire entre deux plans réticulaires de familles  $(hkl)$  ; elle est exprimée en Å.

$n$ : nombre entier représentant l'ordre de diffraction de Bragg.

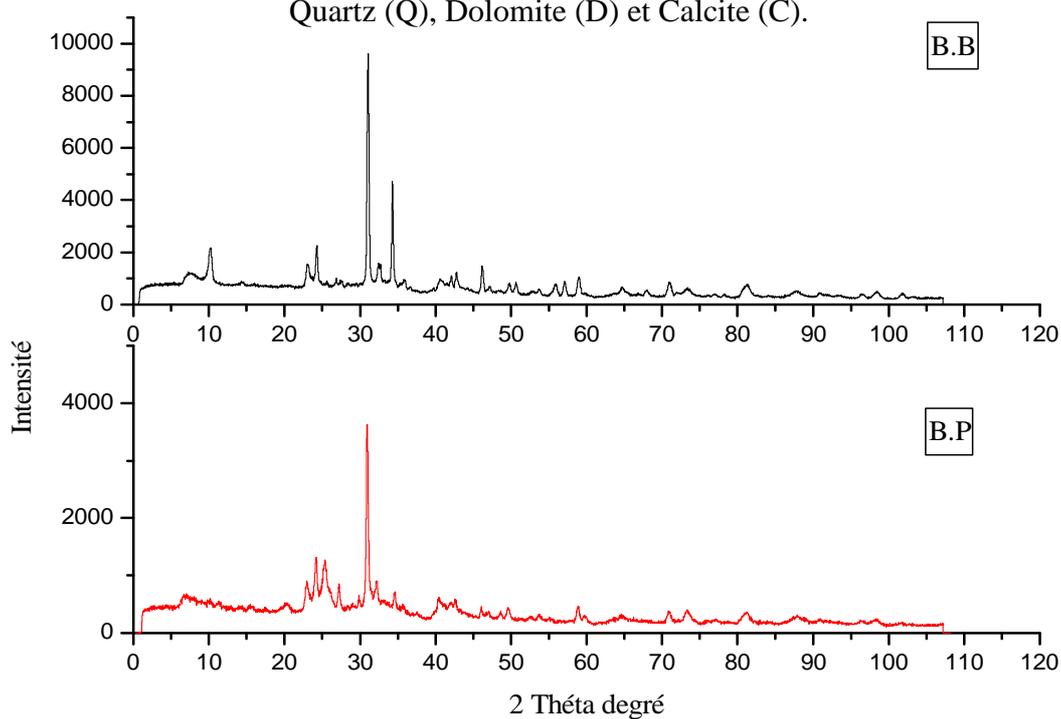
A partir de cette relation qui lie la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances inter réticulaires de la famille de plans  $\{hkl\}$  qui diffractent ces rayons, on peut calculer les distances des feuillets argileux  $d_{001}$  et les plans correspondants.

L'analyse de diffraction des rayons X de la bentonite brute a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X à poudre, INEL CPS 120, cet appareil fonctionne sous une anticathode en cobalt. Les enregistrements sont sur un intervalle de valeurs d'angle  $2\theta$ , dans le but d'identifier les principaux minéraux. Le rayonnement monochromatique convergent utilisé a pour longueur d'onde  $1,7889\text{Å}$ , celle de Cobalt.

Les spectres de diffraction des rayons X des phases de l'échantillon de la bentonite brute et purifiée de M'zila (Mostaganem) sont montrés sur les figures II.1 et II.2.



**Figure II.1 :** Diffractogramme de la bentonite brute : Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C).



**Figure II.2 :** Diffractogrammes de la bentonite brute et purifiée.

Après diffraction, on obtient un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Dans ce spectre, on peut convertir les valeurs angulaires en espace basal  $d$  (en Angströms) en appliquant la Loi de Bragg et en utilisant la longueur d'onde  $\lambda$  de

l'anode utilisée pour produire le rayonnement X incident. L'utilisation des fiches ASTM, nous a permis d'identifier les phases argileuses et les impuretés composant la bentonite brute.

L'examen préliminaire du diffractogramme de la bentonite brute révèle la présence des minéraux suivants :

Montmorillonite (M), Illite (I), Kaolinite (K), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C).

Dans une première étape, l'interprétation qualitative des diagrammes de DRX permet d'identifier ces différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la littérature. Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite.

Le minéral argileux caractéristique et prépondérant de la bentonite est la montmorillonite, caractérisée par un pic à  $d=13,778 \text{ \AA}$  et  $2\theta = 07,25^\circ$ .

Les principaux pics des autres phases solides sont les suivants :

- ✓ L'illite est identifiée à  $2\theta = 24$  et  $10^\circ$
- ✓ La kaolinite est montrée à  $2\theta = 14^\circ$
- ✓ Le quartz se voit à  $2\theta = 26^\circ$
- ✓ La calcite a un maximum à  $2\theta = 31^\circ$
- ✓ La dolomite s'identifie à  $2\theta = 32,5^\circ$

Comparativement avec d'autres résultats d'analyse minéralogique à titre d'exemple la Maghnite (bentonite de Maghnia): La bentonite est caractérisée par quatre pics, le premier est situé à  $d_{(001)}= 15.037 \text{ \AA}$  et les trois autres sont à  $4.508 \text{ \AA}$  (110),  $2.567 \text{ \AA}$  (200) et  $1.501 \text{ \AA}$  (060) [165].

Le diffractogramme de la bentonite purifiée présente les mêmes pics que la bentonite brute. Le minéral principal de l'argile, montmorillonite, demeure toujours. On remarque l'absence du pic de quartz, mais l'existence également des raies des carbonates, sauf que leurs intensités ont nettement diminué presque à un taux de 60%. L'intensité par exemple de la calcite dans l'échantillon de l'argile brute était de 9600, et elle a diminué jusqu'à 3600. Donc en générale, la majorité des impuretés a été éliminée, sauf la persistance d'une très petite quantité de carbonates. Pour des applications ultérieures, on utilisera uniquement l'argile purifiée.

## **II.2.5 Analyse thermique**

Une substance soumise à un traitement thermique différentielle peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase

d'un échantillon, une modification de structure, une décomposition, une oxydation, une pyrolyse, une variation de volume, etc... [166]. Cette analyse nous permet de connaître la température maximale où se passe la réaction et la quantité de chaleur absorbée ou bien dégagée, tandis que l'ATG nous informe sur les pertes de masse lors de la montée de la température.

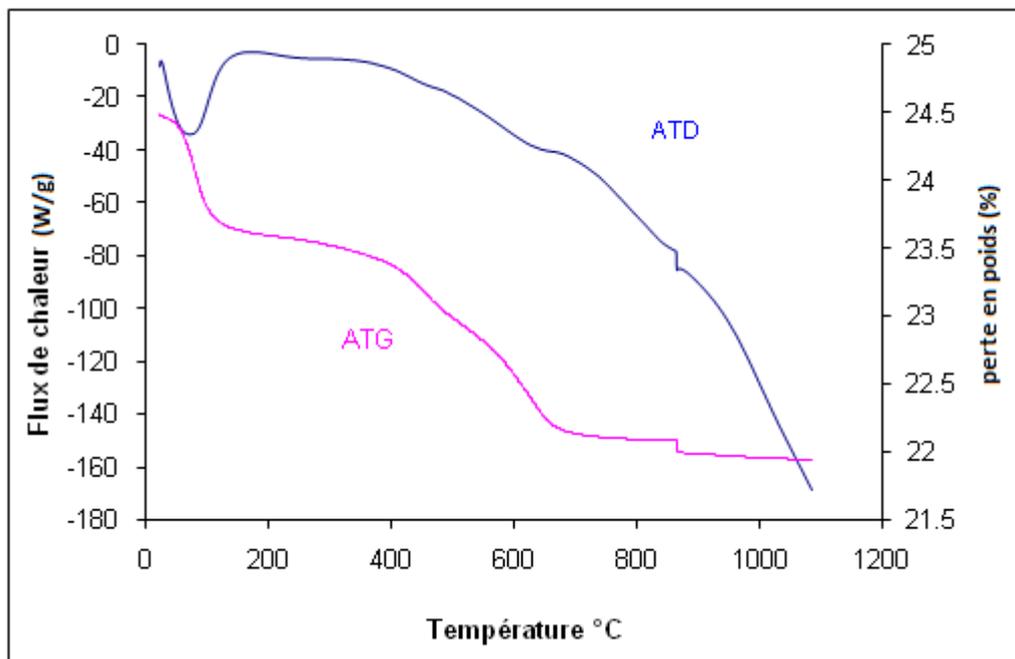
Dans notre étude, l'analyse thermique ATD couplée à l'ATG a été réalisée à l'aide d'un appareil de type SETARAM TG-DTA 92-16 à une atmosphère inerte.

En l'absence de toute transformation ou réaction, la température de l'échantillon s'élève à la même vitesse que celle de la référence: le signal reste nul. Dans le cas contraire, un pic indique l'existence de transformations ou réactions endothermiques ( $\Delta T = T_{\text{échantillon}} - T_{\text{référence}} < 0$ ) ou exothermique ( $\Delta T > 0$ ). La plupart des phénomènes se traduisent par des variations de masse :

$\Delta m < 0$  : **désorption** évaporation, sublimation, décomposition, corrosion avec formation d'un composé volatil, certaines réactions chimiques.

$\Delta m > 0$  : **adsorption**, fixation d'un constituant de l'atmosphère (oxydation, chloration, adsorption, fluoration, ...), certaines réactions chimiques.

Les courbes d'ATD et d'ATG réalisées sur la bentonite brute sont montrées sur figure II.3.



**Figure II.3** : Courbes ATD et ATG de la bentonite.

La figure II.3 montre que l'ATD de l'argile brute présente deux effets principaux : le premier pic endothermique vers 100°C, qui représente l'élimination de l'eau libre, propre aux argiles de type montmorillonite [167]. Un second pic endothermique qui s'étend de 400 à 1100°C, et qui peut être décomposé en deux parties : la première se forme de 400 à 650°C, qui concerne dés-hydroxylation des feuillets de la bentonite [61], la seconde partie caractérise la décomposition des carbonates (calcite et dolomite).

Concernant l'ATG : Les pertes de masses enregistrées s'effectuent en trois étapes. La principale perte du poids total du matériau se fait entre la température ambiante et 150°C départ de l'eau, tandis que la seconde perte, est observée entre 250 et 500°C.

Au delà de 600°C jusqu'à 700°C, perte de masse produite par l'augmentation de la température est attribuée à la fois à la désorption de l'eau de structure et à la décomposition des carbonates et due à l'évaporation d'eau contenue dans l'argile.

Une dernière perte au-delà de 870°C jusqu'à 1100 °C c'est ligne droite signe de l'absence de perte et la reconstitution des minéraux argileux et l'obtention de la mullite.

### **II.2.6 Spectrométrie infrarouge (IR)**

La spectroscopie infrarouge (IR) est considérée comme une autre technique d'étude de la structure des argiles et par conséquent comme un moyen d'identification des minéraux argileux. Elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux [168]. Son efficacité est très précieuse car les propriétés des argiles sont intimement liées à la présence d'hydroxyles structuraux et des composés organiques [169].

Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types :

- L'élongation  $\gamma$  avec variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire  $\delta$  avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

#### **II.2.6.1 Principe**

Les spectres d'absorption de nos échantillons ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge entre 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ . L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infrarouge à transformée du Fourier de type Agilent (FTIR) Cary 630.

La bentonite absorbe les radiations IR selon la fréquence de vibration de liaisons de sa structure et de celles de ces éventuelles impuretés, celle-ci peut aller des groupements -OH vers  $2650\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à les unités tétraédriques  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  vers  $500\text{ cm}^{-1}$ .

L'analyse des ces spectres (figures II.4 et II.5) montre les principales bandes d'absorption correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H (ou M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH [170].

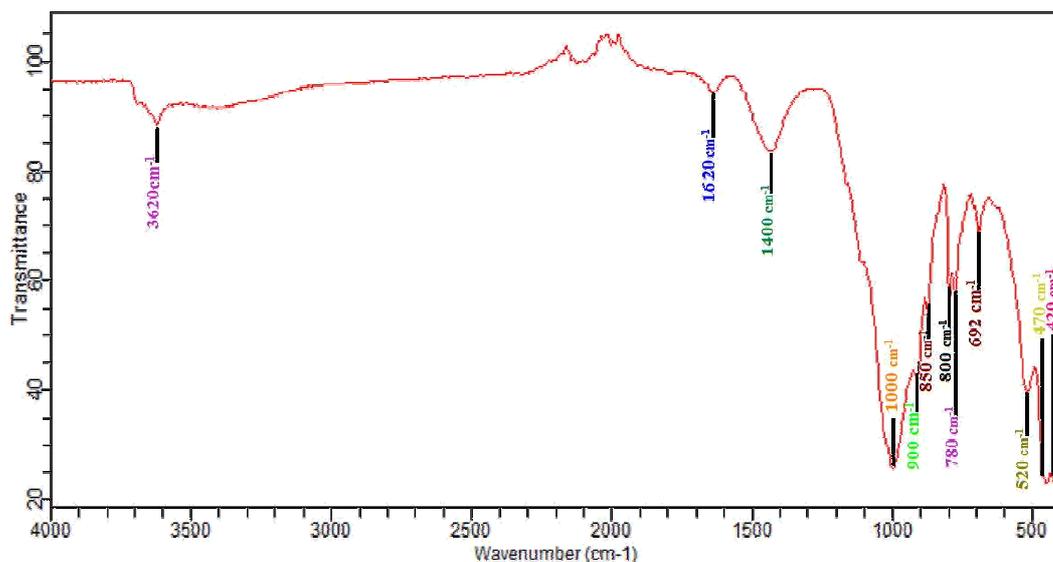


Figure II.4: Spectres infrarouge de la bentonite brute.

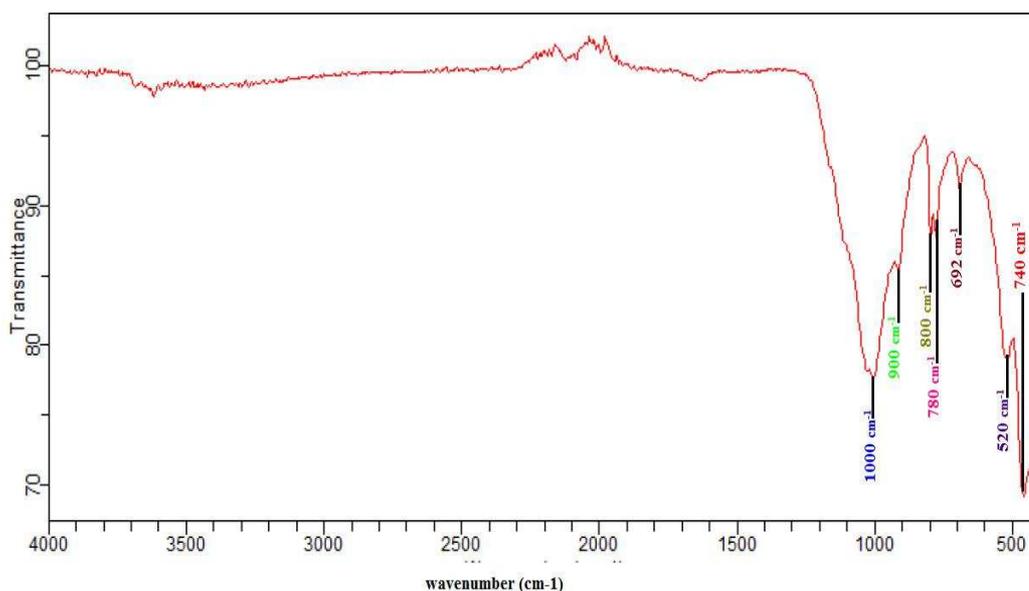


Figure II.5: Spectre infrarouge de la bentonite purifiée.

L'analyse de la bentonite brute par IR permet d'identifier les différentes liaisons suivantes :

**3620 cm<sup>-1</sup>**: bande d'adsorption représentant les vibrations de valence OH liées à l'aluminium (Al<sub>2</sub>OH), cette bande caractérise la montmorillonite. En générale, les minéraux 2/1 sont caractérisée par une bande principale dont le max est à 3600 cm<sup>-1</sup>[171]. Elle Correspondre aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédriques.

**1620 cm<sup>-1</sup>**: une bande très faible est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau de constitution.

**1000 cm<sup>-1</sup>**: elle caractérise la silice libre cristallisée (quartz), les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si-O [172,173].

**900 cm<sup>-1</sup>**: Les vibrations angulaires du groupement Al-O-H se manifestent par une bande de faible intensité aux alentours de 900 cm<sup>-1</sup> [174,175]. On observe une bande à 848 cm<sup>-1</sup>, attribuée à la présence d'aluminium en position tétraédrique.

**692 cm<sup>-1</sup>**: attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al, Si-O-Al / Al-OH-Mg, Si-O-Mg et Mg-OH [176].

**520 cm<sup>-1</sup>**: Vibration Si-O-Al [177].

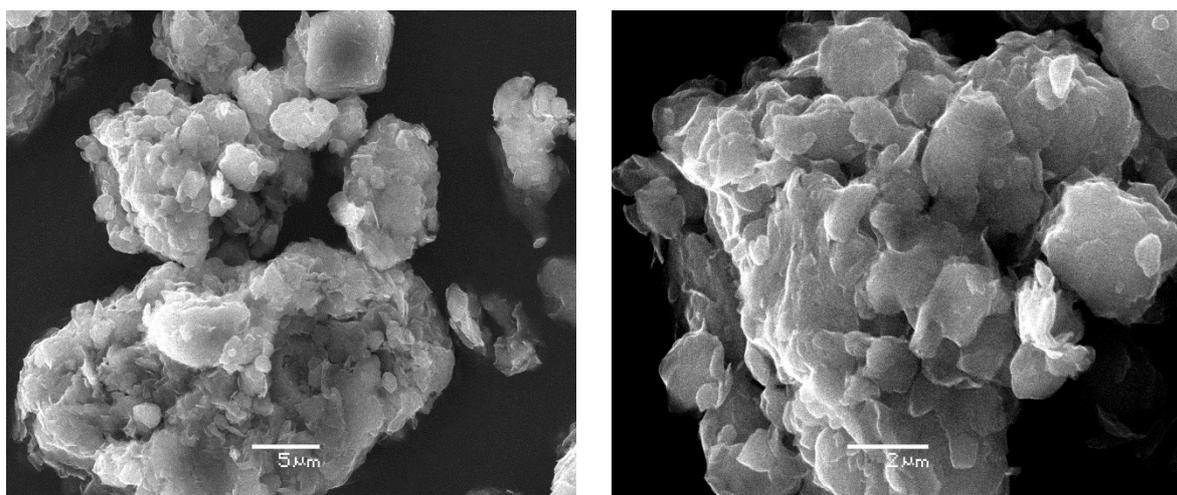
**400 cm<sup>-1</sup> - 470 cm<sup>-1</sup>** : Les bandes de vibration de ces liaisons Si-O-M (M désigne les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédriques) apparaissent dans l'intervalle 400-550 cm<sup>-1</sup>[178].

L'examen des spectres de la bentonite purifiée montre la présence des mêmes bandes d'absorption que la bentonite brute, en ce qui concernant les pics caractéristiques des liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al par contre nous remarquons que les bandes à 3600, 1620 et 1400 cm<sup>-1</sup> sont seulement diminuées car ils représentent en général la partie organique dans notre matériau brut. On constate aussi la restriction nette de la bande à 1000 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la silice libre.

## **II.2.7 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les clichés de microscope électronique à balayage ont été effectués sur un microscope JSM-6360, pour observer l'organisation et la morphologie des agrégats de particules solides. Ils sont présentés sur les figures II.6 et II.7.

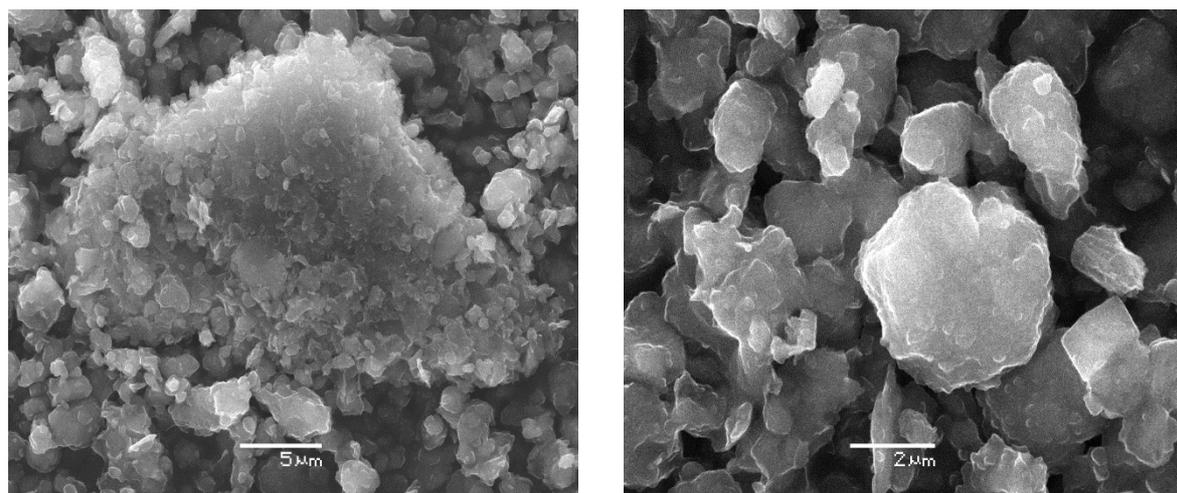
La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface de matériaux par observation directe des clichés (images), et de déduire la rugosité de la surface.



**Figure II.6 :** Clichés MEB de la bentonite brute agrandissement x3000 et x9000.

Les images de microscope électronique à balayage montrent la formation des agrégats hétérogènes de forme et de taille différente. Il apparaît que ces grains constituent un empilement de feuillets représentant vraisemblablement les couches argileuses. A la surface de l'échantillon, une petite cristallite lumineuse se dépose, possible qu'il s'agit de la silice libre.

Les images du microscope électronique à balayage de l'échantillon de la bentonite purifiée effectuées en agrandissement de 3700 et 9500, montre que la morphologie des grains reste pratiquement intacte, où les cristaux d'argile n'ont pas subi d'endommagement.



**Figure II.7 :** Clichés MEB de la bentonite purifiée agrandissement x3700 et x9500.

## **II.2.8 Surface spécifique**

La surface spécifique d'un adsorbant représente la surface totale, (porosité ouverte comprise) par unité de masse de ce produit accessible aux atomes et aux molécules, elle est exprimée en m<sup>2</sup>/g. La mesure de la surface spécifique de même que la dimension des pores, volume et diamètre, est basée sur l'adsorption et la désorption d'un gaz (typiquement azote, argon ou krypton) à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température.

La surface spécifique joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques et minéraux par rétention, d'où l'importance de connaître sa porosité. Plusieurs méthodes sont généralement utilisées dans sa détermination. Parmi ces méthodes, la méthode la méthode de BET et analytique.

### **II.2.8.1 La méthode de BET**

Le modèle de surface spécifique selon l'équation de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) est le plus utilisé pour décrire l'adsorption d'un élément gazeux ou liquide sur un solide [179]. Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard.

Le principe de cette méthode est fondé sur l'adsorption de gaz (N<sub>2</sub>) par les matériaux étudiés en fonction de la pression relative. Une masse déterminée de matière est soumise à un dégazage poussé avant l'adsorption [180]. Pour calculer la surface spécifique, il faut traiter sur un plan analytique l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement qui permet de définir la quantité de gaz adsorbée sur la monocouche complète, puis calculer l'aire de la couche et donc la surface spécifique du solide [181,182].

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{(C-1)}{VmC} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{CV_m} \quad (\text{II.2})$$

C: est une constante reliée à l'énergie d'adsorption.

V: est le volume de gaz adsorbé (en cm<sup>3</sup>).

P<sub>0</sub>: La pression atmosphérique.

V<sub>m</sub>: est le volume gazeux (en cm<sup>3</sup>) nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monocouche.

L'équation de BET consiste à tracer l'isotherme du volume adsorbée de l'azote (cm<sup>3</sup>/g) en fonction de la pression relative  $V = f \left( \frac{P}{P_0} \right)$ . L'appareil utilisé est de type

Quantachrome Instruments, 'quantachrome autosorb automated sorption' nous a permis d'accéder directement à cette mesure.

La valeur de la surface spécifique qui caractérise la porosité de la bentonite de Mostaganem est égale à **59,05 m<sup>2</sup>/g**. Elle est de même ordre de grandeur que celles de la montmorillonite de Wyoming (USA) 56 m<sup>2</sup>/g [183] et la vase de Chorfa (Mascara) 65,57m<sup>2</sup>/g [184]. Elle est supérieure à la montmorillonite de Guangdong (Chine) 39 m<sup>2</sup>/g [185], et moyennement inférieure à celle de Maghnia qui est égale à 84,4 m<sup>2</sup>/g [159]. C'est une surface importante pour les phénomènes d'adsorption et qui est due à la présence d'une micro porosité majoritaire dans l'argile [172].

### **II.2.8.2 La méthode analytique**

C'est une méthode basée sur un dosage acide-base d'une argile dite la méthode de Sears, la technique est la suivante : une masse de 0,5 g d'argile mise dans 40 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N), un volume de 10 mL d'eau distillée est ajouté à la suspension en ajustant le pH entre [3 et 3,5] avec l'agitation magnétique, puis on ajoute 10 g de NaCl. Procéder à un titrage au moyen d'une solution NaOH (0,1N) jusqu'à pH= 4, ensuite on ajuste le pH à 9. Le volume V est le volume nécessaire pour varier le pH de la valeur 4 jusqu'à 9 [186]. La surface spécifique est déterminée par la relation suivante :

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = 32V - 25.$$

Le résultat obtenu est dans le tableau II.3 :

**Tableau II.3:** Aire spécifique selon la méthode analytique.

| Echantillon               | S (m <sup>2</sup> /g) |
|---------------------------|-----------------------|
| <b>Bentonite brute</b>    | <b>26,2</b>           |
| <b>Bentonite purifiée</b> | <b>45,4</b>           |

D'après ces résultats, nous constatons que la valeur trouvée par la méthode BET est supérieure à celle calculée par méthode analytique.

## **II.2.9 Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite**

### **II.2.9.1 Mesure d'acidité**

Le pH de la solution est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat [187]. Certains chercheurs ont montré que le pH d'une suspension argileuse dépend de sa

concentration pour les faibles valeurs de celle-ci [188]. Il faut rappeler que le pH d'une solution est fonction de la température.

On mesure le pH d'une suspension par addition d'un (01) gr de matériau dispersé dans 100 mL d'eau distillée et agité pendant deux heures puis filtré.

Le résultat obtenu est noté dans le tableau II.4:

**Tableau II.4 :** pH de la bentonite brute et purifiée.

| <b>Argile</b>             | <b>pH</b>   |
|---------------------------|-------------|
| <b>Bentonite brute</b>    | <b>7,28</b> |
| <b>Bentonite purifiée</b> | <b>6,88</b> |

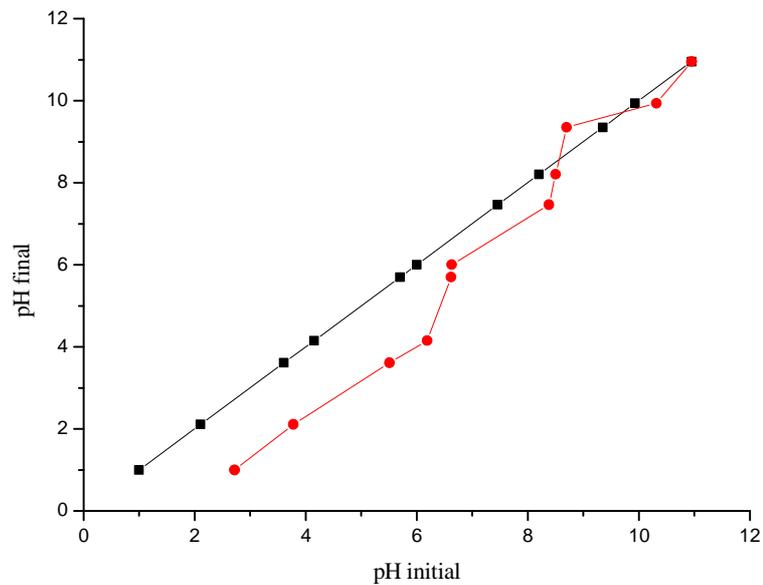
On constate que nos matériaux en milieu aqueux ont un comportement neutre, fort probable du d'une part au comportement acide des argiles et d'une autre part au coté basique des carbonates existantes. Par conséquent le pH de la bentonite purifiée est moins que celui de la bentonite brute, car une certaine quantité de carbonate de calcium s'est fait éliminée par traitement de purification.

#### **II.2.9.2 Point de zéro charge PZC**

Le  $pH_{PZC}$  ou le pH de point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Nous avons utilisé la méthode d'écrite par Ferrero-Garcia et al [122], et Sontheime et al [189], pour déterminer le PZC de la bentonite purifiée.

Cette méthode consiste à ajuster le pH des solutions à différentes valeurs. On y ajoute 0,1g de la bentonite à chaque solution de volume 20 mL à température ambiante. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24h, et le pH final est alors noté.

On trace en premier lieu la courbe du pH final en fonction du pH initial et en second lieu la droite formée par pH initial en fonction de pH initial. Le point d'intersection entre les deux courbes correspond au  $pH_{PZC}$  de notre matériau. La surface est chargée positivement pour des pH inférieurs au PZC, alors que, pour des pH supérieurs, la surface est chargée négativement. La courbe de détermination du PZC est montrée dans la figure II.8.



**Figure II.8:** Détermination du point de charge nulle de la bentonite purifiée.

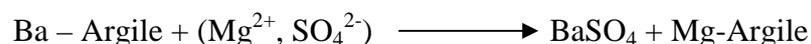
L'intersection du tracé de pH final en fonction de pH initial avec la bissectrice donne le point représentant PZC. D'après cette figure, la valeur du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  est égale à **8,57**.

On a trouvé des résultats similaires au PZC de la bentonite purifiée, par exemple : la bentonite de Serbia ou elle a une valeur de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  8,3 [190]. Du et coll., ont révélé que le PZC de l'illite étaient environ 3,5 [191], ainsi le PZC de la bentonite purifiée de magnesia est égale à 9 [192].

### II.2.9.3 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges positives susceptible de se fixer entre les feuillets d'argiles. Elle s'exprime en centi-moles par Kg, ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100 gr d'argiles (meq/100g).

Par une solution molaire de chlorure de baryum on effectue un échange entre les cations retenus par l'argile et les ions  $\text{Ba}^{2+}$  du réactif. Après lavage, on déplace le baryum fixé par un sel de magnésium en enregistrant la courbe de la conductivité électrique en fonction du volume du réactif pour déterminer le point équivalent [193].



### Méthode de mesure:

Une masse d'un gramme de la bentonite est dispersée dans 100 mL d'eau distillée, la suspension obtenue est agitée pendant deux heures puis centrifugée. Un volume de 150 mL de solution une fois molaire de  $\text{BaCl}_2$  est ajouté à la suspension en ajustant le pH à **7,28**. Répéter cette opération deux fois afin de s'assurer que l'échange au baryum est complet. Laver la suspension jusqu'à test négatif au nitrate d'argent, ensuite sécher à 60 °C pendant une nuit et broyer finement l'argile obtenue.

On prend 0,5 g d'argile traitée dispersée dans 50 mL d'eau distillée, sous agitation pendant 04 heures. Procéder à un titrage conductimétrique classique au moyen d'une solution de sulfate de magnésium 0,02 M, attendre un moment entre chaque addition (1mL) de la solution titrant pour que la valeur de la conductance se stabilise.

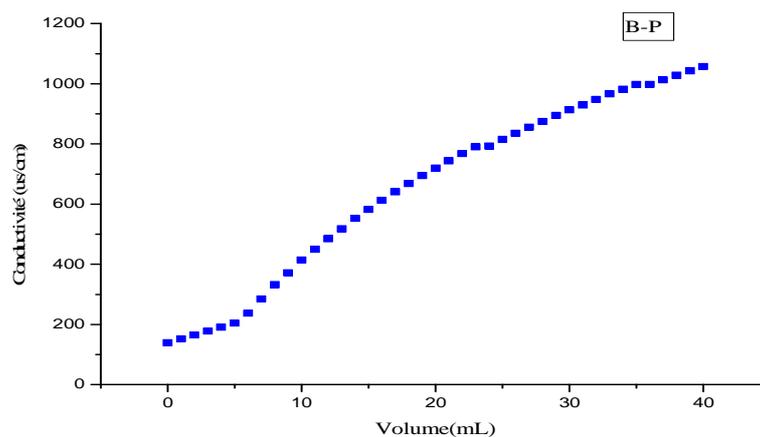
On trace le graphe (figure. II.9) conductance en fonction de volume de la solution titrant. La correction de la valeur de la conductance permet de compenser les effets de la dilution. Le point équivalent est obtenu par l'intersection des deux droites tangentes de la courbe de titrage. La valeur de CEC est calculée comme suite:

$$\text{CEC} = 2C * \left(\frac{V}{m}\right) * 100 \quad (\text{II.3})$$

C : concentration initiale exprimée en normalité = 0,02 M;

V : volume de solution ajouté pendant le dosage (mL);

m: masse l'échantillon en (g).



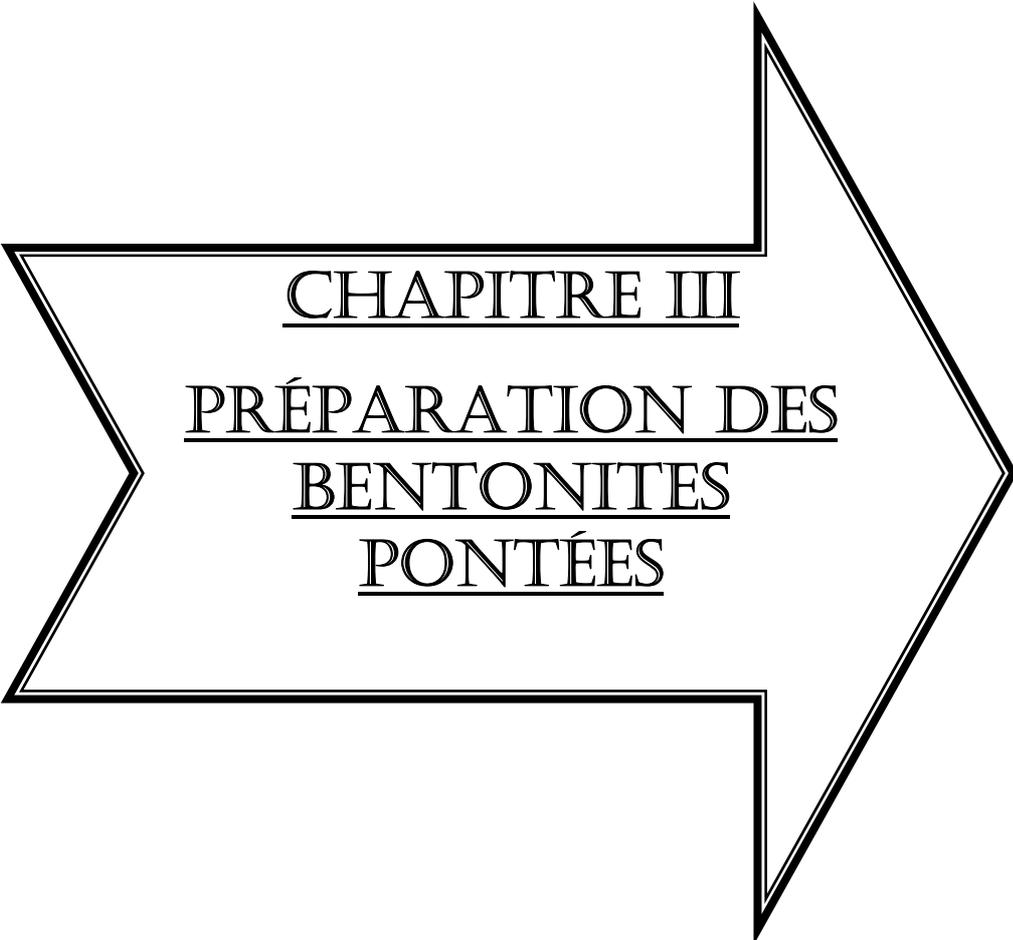
**Figure II.9:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $\text{MgSO}_4$  de l'argile purifiée.

Le point équivalent est déterminé au point d'intersection des deux demi droites du graphe conductivité = ( $V_{MgSO_4}$ mL); ce point a pour coordonnées  $V=17,3$  ml,  $\mu=575$   $\mu$ s/cm.

La capacité d'échange cationique CEC correspond à une valeur environ **138,4 meq/100g** d'argile.

### II.3 CONCLUSIONS

- 1) La préparation de la bentonite a été réalisée en plusieurs parties: la préparation préliminaire et la purification.
- 2) Au terme de cette partie relative à la caractérisation des différentes matrices argileuses, il nous paraît important de rappeler et de mettre en relief l'essentiel des résultats obtenus.
- 3) L'étude de la caractérisation de la bentonite par la fluorescence X a montré qu'il est constitué en majorité de silice, d'alumine et une petite quantité d'autres oxydes. Ce constat est aussi justifié par la diffraction X. La spectroscopie d'infrarouge et le microscope électronique à balayage ont montré aussi que sa structure est désordonnée et n'est pas cristallisée.
- 4) Les courbes ATD et ATG (analyse thermogravimétrique différentielle) de l'argile de Mostaganem présentent deux effets principaux :
  - Un pic endothermique autour de 100 °C correspondant à la perte d'eau surfacique, propre aux argiles de type montmorillonite.
  - Un deuxième pic endothermique localisé dans l'intervalle de 400 – 1100 °C indique la dés-hydroxylation.
- 5) La surface spécifique de la bentonite naturelle est de l'ordre 59,02 m<sup>2</sup>/g et la capacité d'échange cationique (CEC) a montré à travers les résultats de bonne valence de CEC, elle est estimée à 138,4 meq/100g pour la bentonite purifiée.



CHAPITRE III

PRÉPARATION DES  
BENTONITES  
PONTÉES

## CHAPITRE III : PREPARATION DES BENTONITES PONTEES

### III.1 PARTIE I

#### III.1.1 Introduction

Le terme intercalation décrit l'insertion réversible d'une espèce chimique invitée entre les feuillets de la montmorillonite hôte. Dans ce processus, les cations  $\text{Na}^+$  de la montmorillonite seront échangés par des polycations métalliques simples ou mixtes, ces derniers s'insèrent entre les feuillets en formant des ponts afin d'obtenir une argile intercalée microporeuse à structure rigide avec un grand espacement interfoliaire.

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (traduit du terme en anglais Pillared Interlayered Clays (P.I.L.C)) peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais) [194, 195]. Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des poly cations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite (étape 2) à température élevée (300 – 500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métallique [196].

La distance basale inter lamellaire  $d_{001}$  de la bentonite intercalée par des espèces de polycations métalliques ( $d_2$ ) augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ ( $d_1$ ). Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques ( $d_3$ ) suite à la déhydroxylation et la déshydratation mises en jeu au cours de la calcination.

Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux [197]. Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes, originales et intéressantes. A cet égard, plusieurs travaux [198-202] ont montré la possibilité d'introduire des piliers d'oxyde de Ti au sein des espaces interfoliaires de montmorillonite engendrant le plus grand espacement stable observé (28 Å à 700 °C).

### **III.1.2 Traitement de la bentonite avec des Poly Cations d'oxydes métalliques**

L'intercalation de la bentonite par des poly cations métalliques a pour but, non seulement, d'espacer le mieux possible les feuillets du minéral argileux et élargir davantage leurs distances basales  $d_{(001)}$ , mais aussi, de créer des pores à la surface du matériau.

Le pontage des bentonites par des poly cations d'oxydes métalliques est réalisé selon une procédure qui est devenue classique et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont l'échange cationique suivi d'un traitement thermique. Des suspensions de mont-Na de concentrations généralement égales à 1 % en poids (p/p), initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanté, par des solutions pontantes sous agitation rapide et permanente.

A la fin du titrage, nous laissons la bentonite en contact avec les poly cations métalliques pendant environ 24 heures dans le but d'assurer une bonne insertion. Après plusieurs lavages à l'eau et filtration, les complexes sont séchés dans une étuve à 80 °C pendant une nuit à l'abri de toute contamination extérieure.

### **III.1.3 Préparation des solutions d'intercalation**

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé trois solutions pontantes à base d'aluminium Al(III), de fer Fe(III) et de chrome Cr(III). Dans la préparation de ces solutions, nous utilisons le même procédé qui consiste à titrer une solution d'un sel métallique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH avec un rapport molaire OH/Métal égal à 2, à l'aide d'ampoule à décanté fonctionnant avec un débit discontinu (goutte à goutte) de 3mL/min à une température ambiante de 20 °C. Toutes les solutions de poly cations préparées sont mises dans des flacons sombres à l'obscurité.

Lors du titrage, l'homogénéisation de chaque solution est réalisée avec une agitation magnétique afin d'éviter la sur-alcalinité locale des solutions, qui peut déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde métallique  $[\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3]$ .

Tout au long de cette étude, reviendront les notations  $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ ,  $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$  et  $\text{Cr}_x(\text{OH})_y$ , qui désigneront à chaque fois les poly-cations fournis respectivement par les trois solutions pontantes. Les solutions obtenues ont été vieilles pendant 3 jours, à température ambiante [203]. La polymérisation de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  est réalisée selon des conditions opératoires optimisées. Les poly cations correspondants ont la formule  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  appelés aussi ions de Keggin et seront souvent notés  $\text{Al}_{13}$  [204, 205].

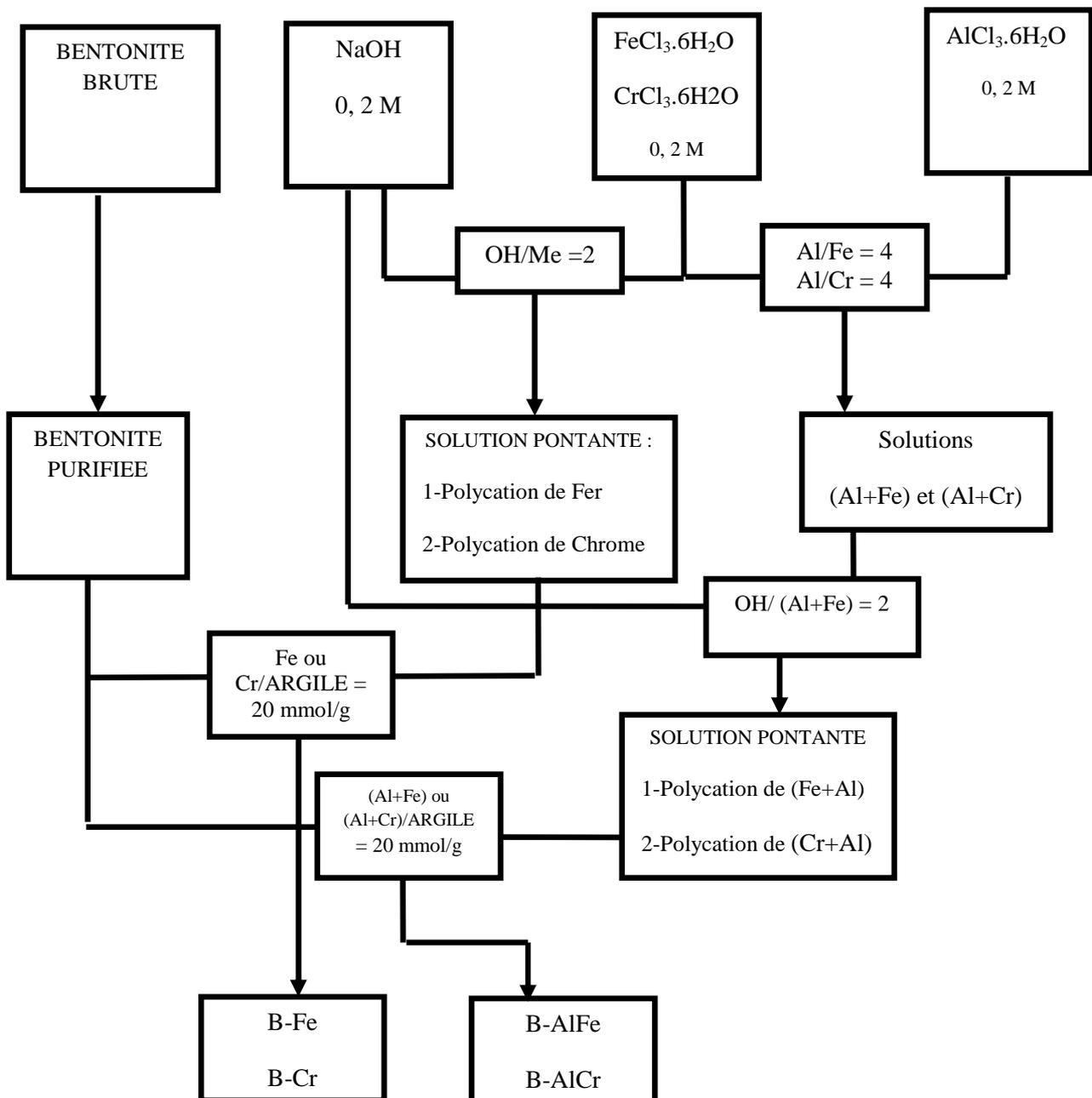
### **III.1.4 Préparation de la bentonite à piliers**

La solution polymérique est laissée vieillir durant 3 jours, ensuite elle est ajoutée goutte à goutte à une suspension argileuse de 300 mL d'eau distillée contenant 1 g d'argile, (la concentration de la suspension argileuse est de 1 % en poids (p/p)), avec des rapports (Al, Fe ou Cr) /bentonite de 20 mmol/g ; après 24 h d'agitation la fraction solide est séparée par filtration. La Bentonite intercalée est lavée plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions  $\text{Cl}^-$  puis séchée dans une étuve à 80 °C pendant une nuit. Ces produits sont calcinés à 450 °C pendant 2 heures avec une faible montée de température. Les produits finaux sont indiqués comme : B-Al, B-Fe et B-Cr.

### **III.1.5 Préparation de la bentonite à piliers mixtes**

En utilisant la méthode de goutte à goutte avec un débit discontinue de 3 mL/min à une température ambiante  $T=20^\circ\text{C}$ , une certaine quantité d'une solution aqueuse 0,2 M de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  était progressivement ajoutée à des solutions de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , à 0,2 M, résultant en des solutions de produits ayant un rapport **Al/Fe et Al/Cr = 4 [206]**. Une solution aqueuse de soude NaOH (0,2 M) a été ensuite additionnée à ces solutions sous agitation constante pendant 24 heures jusqu'à l'atteinte d'un rapport finale OH / (Al+Fe) et OH/ (Al+Cr) égale à 2. Les solutions obtenues ont été vieilles pendant 3 jours à température ambiante [207].

Ces dernières sont ajoutées goutte à goutte à une suspension argileuse (la bentonite en solution 1% en poids eau distillée), avec des rapports (Al+Fe ou Al+Cr) /bentonite de 20 mmol/g. Après 24 h d'agitation la fraction solide est séparée par filtration. La Bentonite intercalée est lavée plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions  $\text{Cl}^-$  puis séchée dans une étuve à 80 °C pendant une nuit. Ces produits sont calcinés à 450 °C pendant 2 heures avec une faible montée de température. L'ensemble de protocole de pontage est repris dans la figure III.1. Les solides obtenus sont désignés par : B-AlFe et B-AlCr.



**Figure III.1:** Organigramme montrant les différentes méthodes expérimentales de traitement et de modification de la bentonite utilisée.

### III.1.6 Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes obtenus des bentonites pontées par poly cations sont représentés sur les figures III.2 et III.3. Elles regroupent les spectres de DRX, de la bentonite naturel et celles modifiées B-Fe et B-Cr ainsi que les spectres B-N, B-AlFe et B-AlCr.

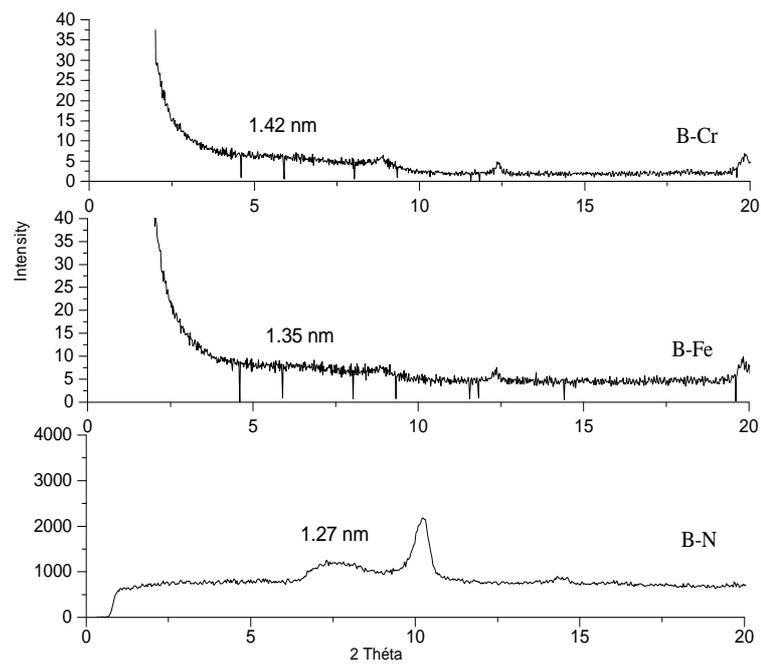


Figure III.2: Diffractogrammes de la bentonite brute et modifiée B-N, B-Fe et B-Cr.

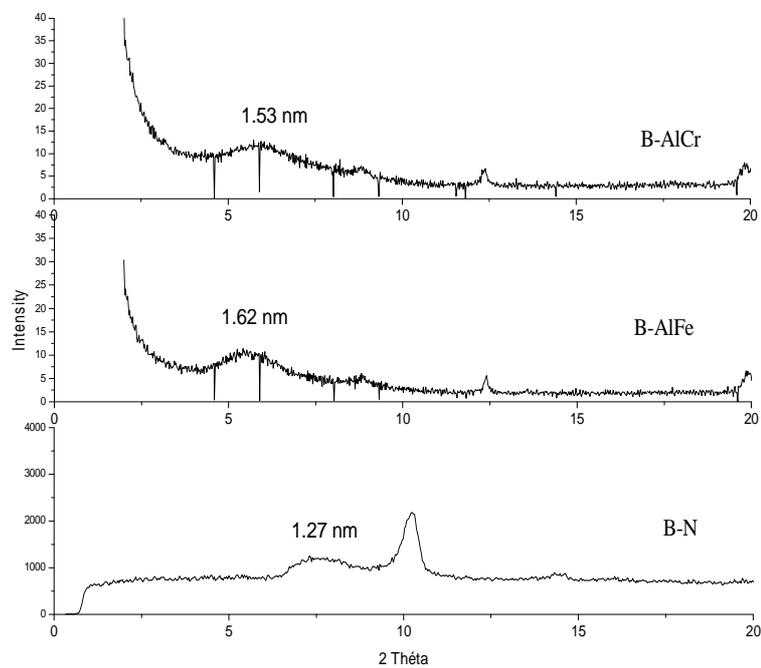


Figure III.3: Diffractogrammes de la bentonite brute et modifiée B-N, B-AlFe et B-AlCr.

En prenant le pic de la montmorillonite en considération à fin d'identifier l'épaisseur des feuillets.

D'après les distances inter-réticulaires des feuillets, on remarque l'augmentation de l'espace inter-foliaire avec l'accroissement de la distance réticulaire ( $d_{001}$ ), par rapport à nos matériaux. Les distances basales passent respectivement de 12,7 Å de la bentonite naturelle à 13,5 ; 14,2 ; 15,3 et 16,2 Å de B-Fe, B-Cr, B-AlCr et B-AlFe. La Bentonite pontée par des solutions poly cations montre clairement qu'elle peut être modifiée structuralement et aboutir à des épaisseurs de feuillets différentes, selon la nature du pilier, confirmant la réalité de la formation des piliers à base de ces espèces poly-cationiques.

Cette augmentation de la distance réticulaire fait preuve qu'il ya une intercalation des minéraux inorganiques dans l'espace inter foliaire de la bentonite.

En comparaison, la bentonite pontée de Chine par Fe-Al le  $d_{001}$  était égale à 17,6 Å [208] et un espacement basal de 20 Å pour la bentonite pontée de Maghnia par le fer B-Fe [178].

### **III.1.7 Analyse par infrarouge (IR)**

La spectroscopie IR révèle des ressemblances significatives entre les échantillons comme les montrent les figures III.4 et III.5. Ces graphes représentent la superposition des spectres des bentonites pontées (B-Fe et B-Cr) et (B-AlFe et B-AlCr).

Le traitement d'intercalation des ions  $Fe^{3+}$  et  $Cr^{3+}$  conduit à une réduction de l'intensité des bandes caractérisant les vibrations de valence des groupements OH et une très petite déviation des positions de ces bandes, ceci est du à l'enlèvement des cations de la couche octaédrique qui cause la perte de l'eau et les groupes hydroxyles relient avec eux [51].

A cet effet les bandes d'absorption situées à  $3600\text{ cm}^{-1}$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$  sont due aux vibrations des ions  $OH^-$  liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) [171].

Les bandes d'adsorption allant de  $1000$  à  $520\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des ions octaédriques substitués aux groupes hydroxyles. La bande intense observée à  $1000\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le plan [172]. Les bandes centrées à  $900$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al, Si-O-Al / Al-OH-Mg [176]. Les bandes

situées à  $520\text{ cm}^{-1}$  et  $450\text{ cm}^{-1}$  caractérisent les vibrations de déformation des liaisons Al–O et Si–O respectivement [173].

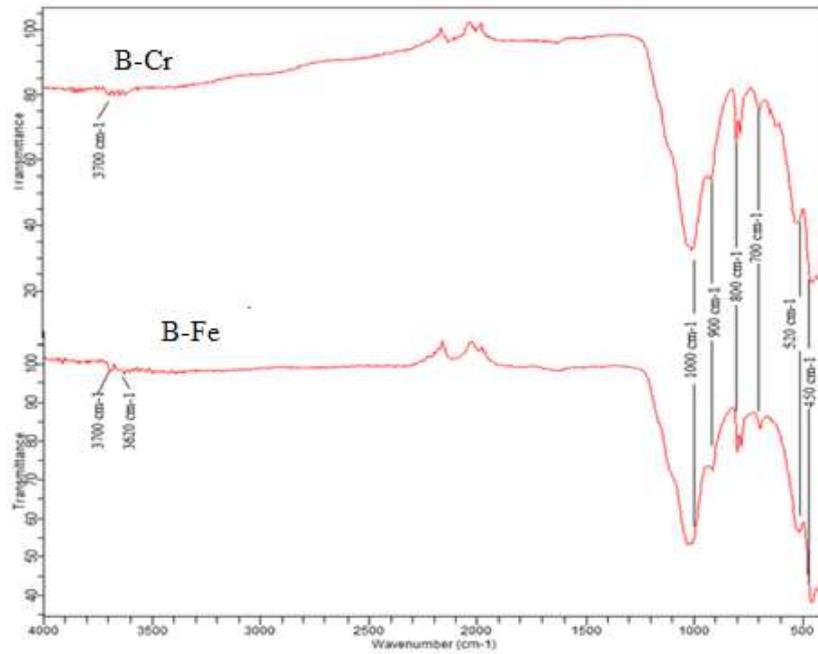


Figure III.4: Spectres infrarouge de la bentonite B-Fe et B-Cr.

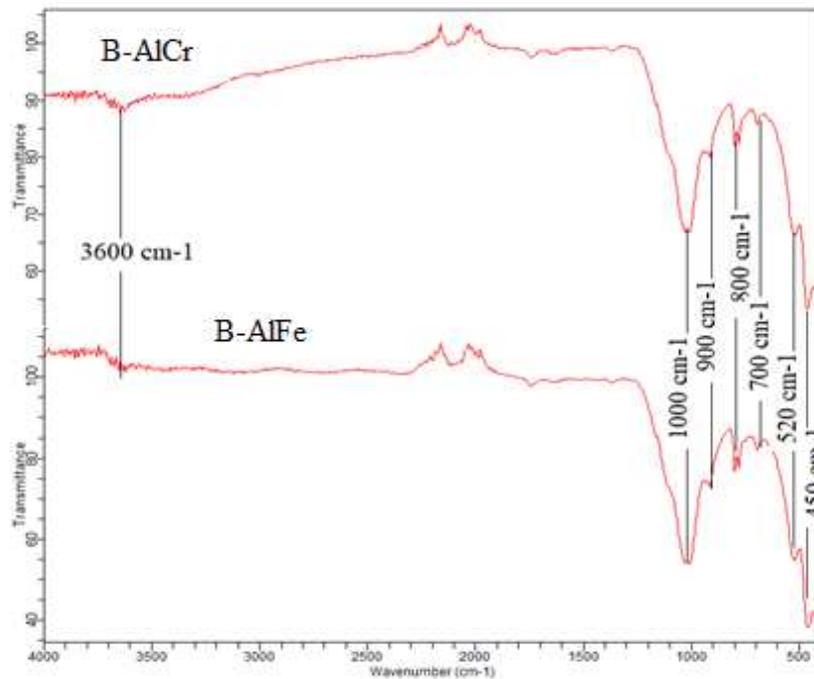


Figure III.5: Spectres infrarouge de la bentonite B-AlFe et B-AlCr.

**Tableau III.1** : Bandes d'absorption IR des bentonites B-Fe, B-Cr, B-AlFe et B-AlCr.

| Nombre d'onde $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Types de vibrations  |
|--|--|
| 3600 et 3700                             | al. O-H des hydroxyles de structure<br>(de la couche octaédrique liée à 2 atomes d'Al) |
| 1000                                     | al. Si-O   |
| 900                                      | déf. Al-OH-Al  |
| 800                                      | déf. Al-Mg-OH  |
| 520                                      | déf. Si-O-Al <sup>VI</sup> et Si-O-Mg <sup>VI</sup>                                    |

al: allongement, déf : déformation, l'exposant VI désigne les métaux situés en position octaédrique.

### III.1.8 Les propriétés physico-chimiques de la bentonite pontée

Les principales propriétés physico-chimiques des bentonites pontées B-Fe, B-Cr, B-AlFe et B-AlCr, sont citées comme suit:

#### III.1.8.1 Surface spécifique

Les valeurs de la surface spécifique mesurées pour nos matériaux sont présentées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2:** Surface spécifique de la bentonite.

| Echantillon | $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $S_{\text{ANAL}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Réf         |
|-------------|--|---|-------------|
| B-Al        | 110,0                                      | 108,7                                       | Notre étude |
| B-Fe        | 78.73                                      | 119   | Notre étude |
| B-Cr        | n.d  | 77,4  | Notre étude |
| B-AlFe      | 30,12                                      | 173,4                                       | Notre étude |
| B-AlCr      | n.d  | 141,4                                       | Notre étude |
| B-Al        | 200  | n.d   | [210]       |
| B-Fe        | 143  | n.d   | [210]       |
| B-Fe-Al     | 94,4                                       | n.d   | [210]       |
| B-Al        | 26,74                                      | n.d   | [211]       |
| Al-B        | 229  | n.d   | [209]       |
| Cr-B        | 317  | n.d   | [209]       |

n.d: Non déterminé

On constate que les valeurs de surface spécifique de nos bentonites pontées sont très différentes les unes des autres, comme on ne dispose pas de toutes les  $S_{BET}$  par la méthode BET, on va se baser sur les surfaces calculées par la méthode analytique. En effet on remarque que l'ion Fe offre à la bentonite une grande surface par rapport à Al et Cr. En même temps l'addition de l'ion Al aux autres cations augmente considérablement leurs surfaces spécifiques. On suppose aussi que les bentonites incorporées par des poly cations mixtes favorisent l'augmentation de la méso-porosité au sein des feuillets argileux.

### III.1.8.2 Point de zéro charge PZC

La même méthode de détermination de  $pH_{PZC}$  décrite en Chapitre II a été adoptée pour trouver le point de zéro charge des bentonites pontées. Les  $pH_{PZC}$  de nos matériaux sont montrés dans les figures III.6 et III.7.

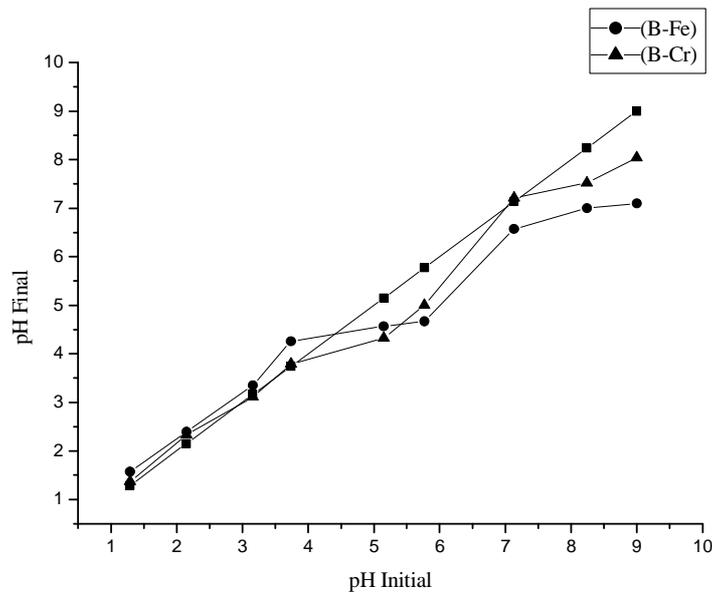
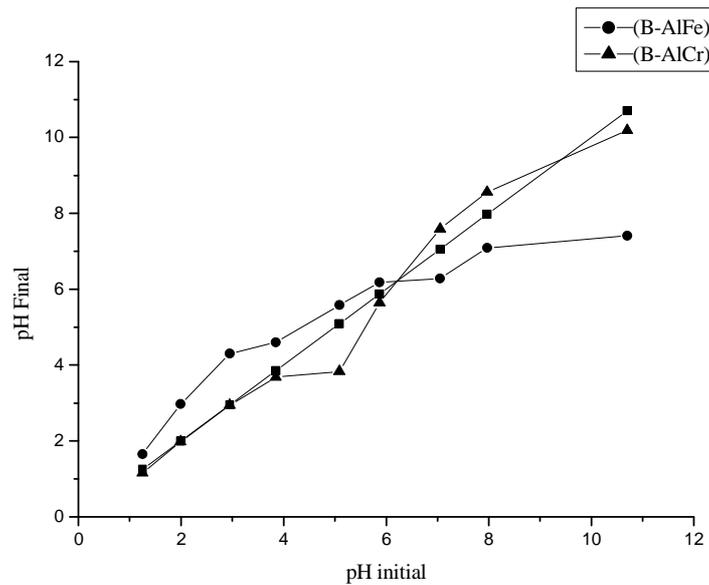


Figure III.6: Détermination du point de charge nulle des B-Fe et B-Cr.

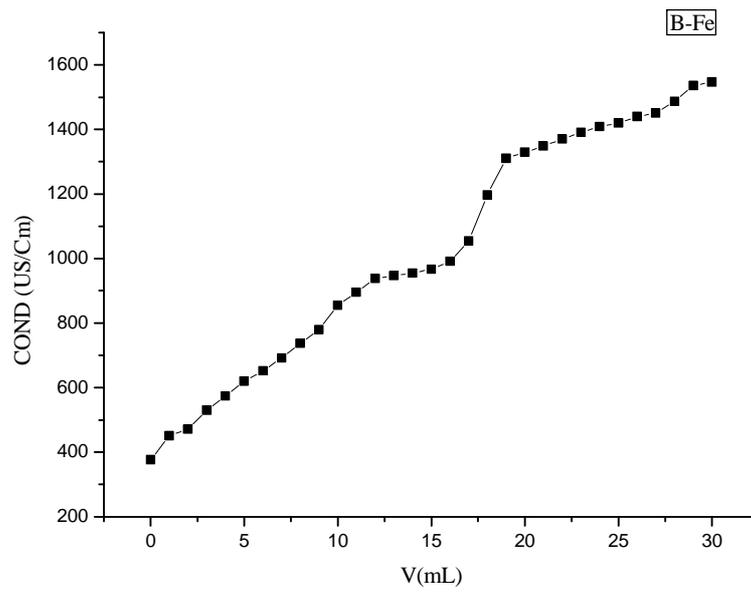


**Figure III.7:** Détermination du point de charge nulle des solides B-AlFe et B-AlCr.

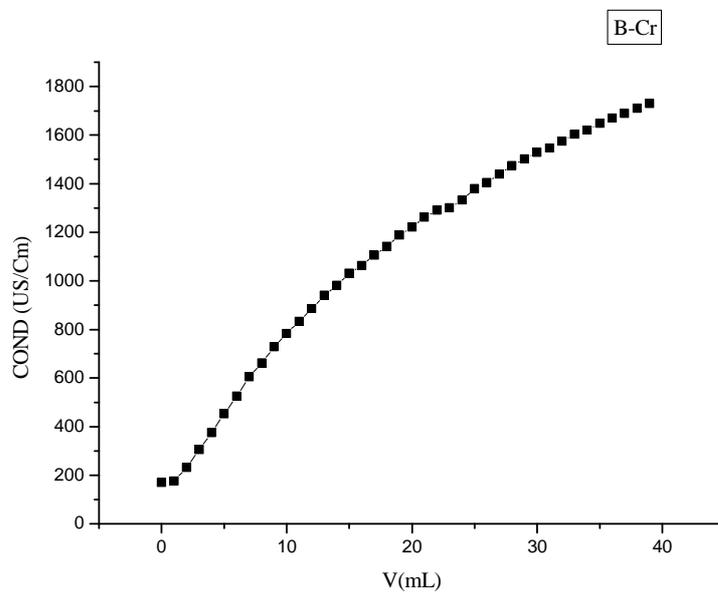
A la vue de tous ces résultats, il semble que les poly cations de B-Fe et B-Cr confèrent respectivement aux montmorillonites pontées correspondantes des charges négatives au delà de  $\text{pH} = 3,41$  et  $4,42$ . Pour les matériaux B-AlFe et B-AlCr leurs PZC sont respectivement **6,10** et **6,18**. Au contraire à l'argile purifiée qui possède une charge nulle à  $\text{pH} = 8,57$ , les valeurs du point de charge nulle des matériaux étudiés se décalent vers les valeurs acides de pH. Des résultats similaires ont été trouvés concernant les PZC de B-Al provenant de la chine [212].

### III.1.8.3 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

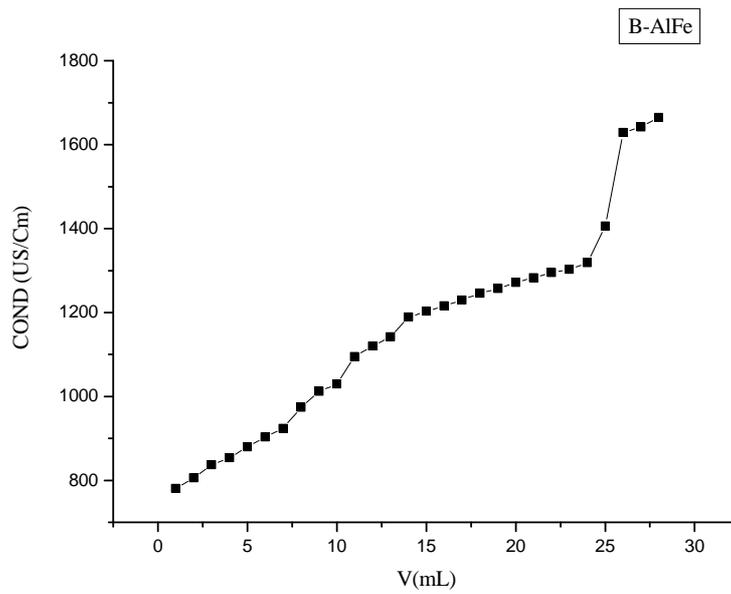
Les courbes de titrage, conductivité en fonction de volume de  $\text{MgSO}_4$  consommé, pour l'ensemble des bentonites pontées B-Fe, B-Cr, B-AlFe et B-AlCr sont montrés dans les figures III.8, 9, 10, et 11.



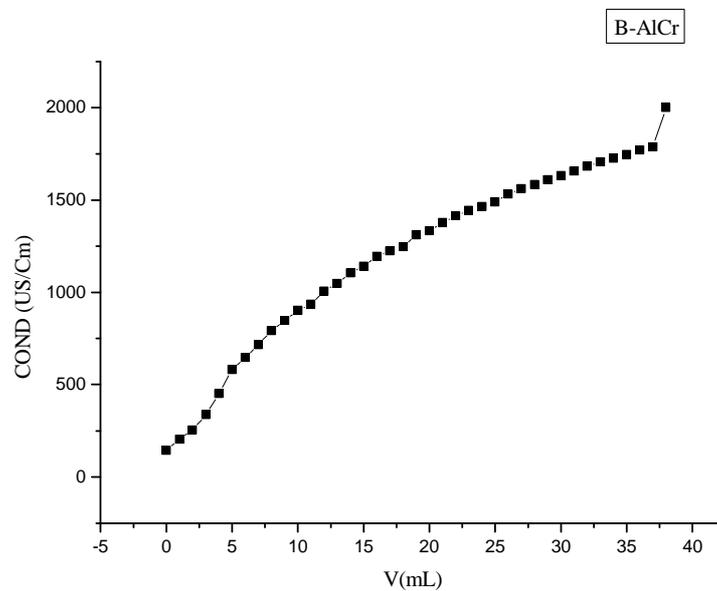
**Figure III.8:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile pontée B-Fe.



**Figure III.9:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile pontée B-Cr.



**Figure III.10:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile pontée B-AlFe.



**Figure III.11:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile pontée B-AlCr.

Les valeurs de la CEC mesurées pour nos matériaux et d'autres sont regroupées dans le tableau III.3.

**Tableau III.3** : Capacités d'échanges cationique des argiles pontées.

| Echantillons  | CEC (meq/100g) | Réf         |
|---------------|----------------|-------------|
| B-Fe          | 89,92          | Notre étude |
| B-Cr          | 97,44          | Notre étude |
| B-AlFe        | 103,28         | Notre étude |
| B-AlCr        | 113,28         | Notre étude |
| Argile-Chorfa | 96             | [213]       |
| Argile Zahana | 94,22          | [213]       |
| B.P Sodique   | 67,99          | [214]       |
| Al-B          | 3116           | [209]       |
| Cr-B          | 59.3           | [209]       |

D'après ces résultats on remarque que la CEC croit de 89,92 meq/100 g pour la B-Fe à 113,28 meq/100g pour la B-Al-Cr. Cette augmentation de la CEC est due à l'intercalation de la bentonite par ces métaux, qui est en concordance avec l'augmentation de la surface spécifique et celle de la distance basale du feuillet.

## III.2 PARTIE 2

### III.2.1 Protocole expérimental d'insertion de la Bentonite par CTAB

Cetyltriméthylammonium est un surfactant que nous allons utiliser comme intercalant, de formule chimique  $C_{19}H_{42}NBr$ , sa masse molaire est de 364,45 g/mol, il a été synthétisé par la société Merck, Allemagne. [215]

Une quantité de 3 grs de la bentonite purifiée à été tout d'abord dispersée dans 300 mL d'eau distillée pendant 24 heures à une température ambiante sous agitation vigoureux. En suite une quantité de 175 mg de bromure cetyltriméthylammonium (CTAB) a été ajoutée lentement à 60 °C après 4 heures d'agitation. Cette quantité correspond à une fois la capacité d'échange cationique de la bentonite, en fin la solution est filtrée et le solide est séché à 80 °C pendant une nuit. [216]

### III.2.2 Préparation de la bentonite pontée par CTAB et polycations

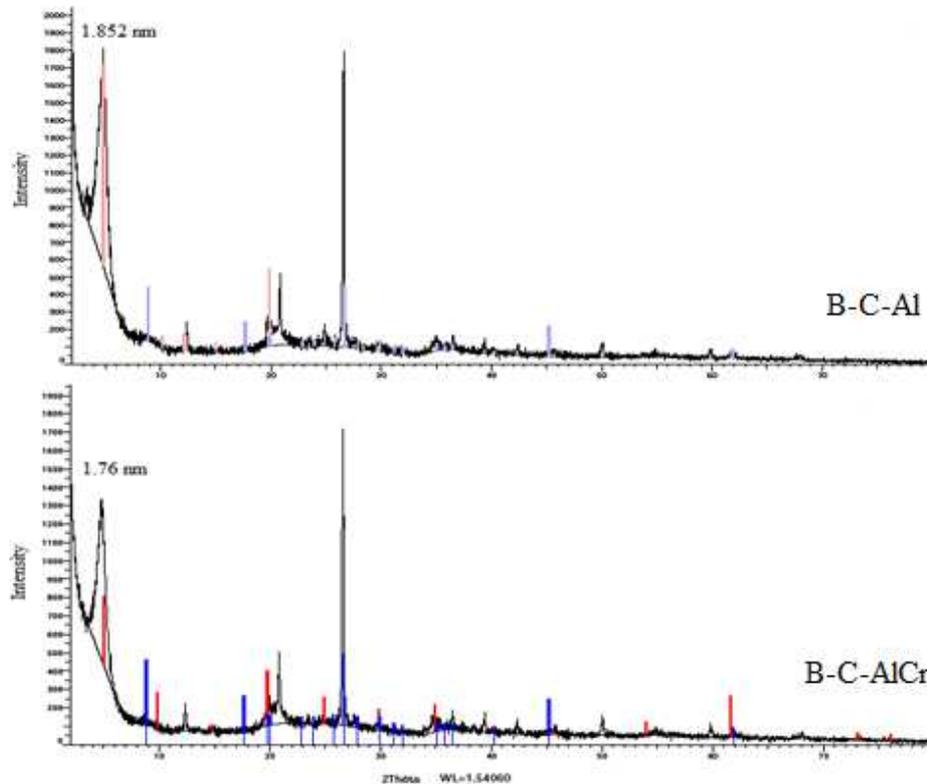
À une température ambiante ( $T=20^{\circ}C$ ), par la méthode de goutte à goutte, avec un débit discontinue de 3 mL/min, la solution de poly-cations, a été progressivement ajoutée à une suspension argileuse de 300 mL d'eau distillée contenant 1 g de CTAB-Bentonite. Les solutions de polycations utilisées sont celle d'aluminium seul ainsi que celle d'aluminium mélangé avec le chrome. La bentonite intercalée est séparée par filtration et lavée plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions  $Cl^{-}$  puis séchée dans une étuve à 80 °C pendant une nuit. Ces produits sont calcinés à 450 °C pendant 2 heures avec une faible montée de température. Les adsorbants obtenus sont désignés comme suit : B-C-Al et B-C-AlCr [217].

### III.2.3 Analyse par rayons X

Les diffractogrammes de l'argile après interaction sont représentés par la figure III.12. En prenant le pic de la montmorillonite en considération à fin d'identifier l'épaisseur des feuillets, on remarque que :

L'augmentation de l'espace interfoliaire avec l'accroissement de la distance réticulaire ( $d_{001}$ ), passe de 12,7 Å de la bentonite purifiée à 17,6 et 18,52 Å respectivement pour les bentonites pontées B-C-AlCr et B-C-Al. D'après ces distances inter-réticulaires des feuillets, cette augmentation de la distance fait preuve qu'il ya une intercalation des minéraux inorganiques et organiques dans l'espace inter foliaire de la bentonite.

La bentonites montre clairement qu'elle peut être modifiée à des épaisseurs élevées, selon la nature du pilier, confirmant la formation des matériaux inorgano- et organo-argileux.



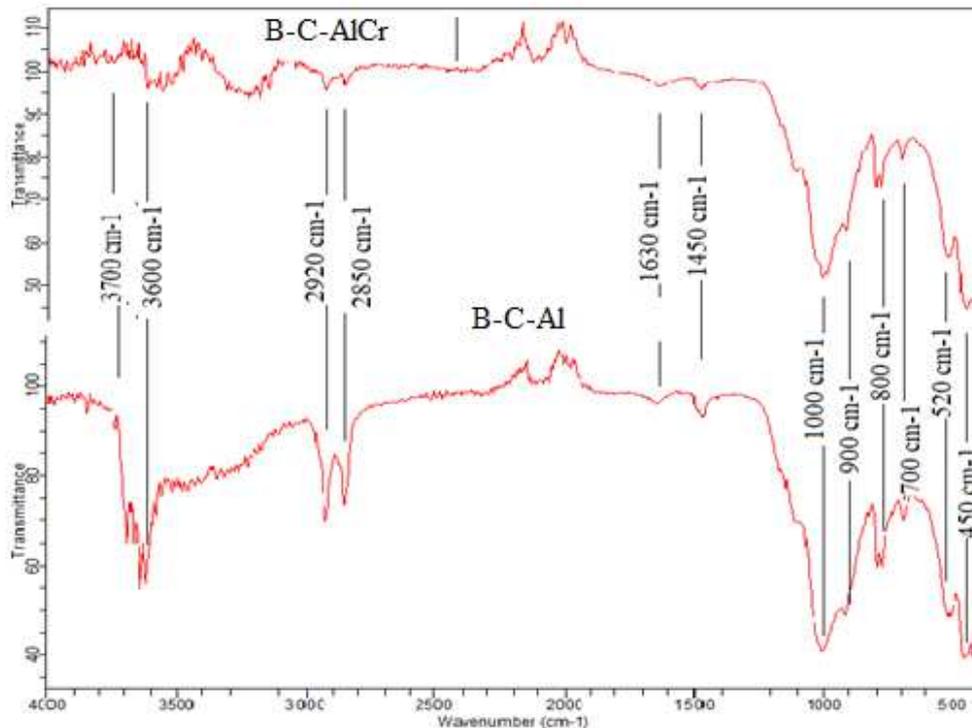
**Figure III.12:** Diffractogrammes des bentonites pontées B-C-Al et B-C-AlCr.

A titre de comparaison les distances basales de la même bentonite de Mostaganem pontée par Al et CTAB sont respectivement 14,3 et 17,95 Å [218]. Aussi la bentonite pontée de Maghnia montre un grand espacement basal variant entre 20 à 27 Å [178] et une distance au environ de 18,3 Å pour la benetonite-Al de l'inde et de chine [219,220], aussi un espacement inter foliaire de CTAB-Al-B et CTAB-Cr-B par une distance de 19.67 et 18.80 Å respectivement [209].

#### III.2.4 Analyse par infrarouge (IR)

Les spectres des bentonites B-C-Al et B-C-AlCr présentés dans la figure III.13 montrent l'apparition de nouveaux pics par rapport à BN et les bentonites pontées précédentes, ce qui indique l'insertion des alkyl amines dans les galeries inter foliaires de nos argiles [178]. Ces pics sont attribués aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de l'alkylamine. Ces modes de vibration sont les vibrations de valence de CH<sub>2</sub> comprises entre 3000 et 2800 cm<sup>-1</sup>.

Les bandes caractéristiques de la liaison C-N qui se situent entre 910 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  dans les deux spectres généralement très intenses pour les composés de type  $\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3$ , sont masquées, dans les complexes inorgano-montmorillonites, par des vibrations de déformation Al-OH ( $926 \text{ cm}^{-1}$ ) de la montmorillonite.



**Figure III.13:** Spectres infra rouge des échantillons B-C-Al et B-C-AlCr.

Nos spectres montrent des bandes allant de 2921 à 2850  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations de valence antisymétriques  $\nu_{\text{as}}$  et symétriques  $\nu_{\text{s}}$  du groupe  $\text{CH}_2$ . La bande centrée à 1450  $\text{cm}^{-1}$  est relative à la vibration de déformation du même groupement, ceci indique que le groupement organique est présent dans la bentonite [221].

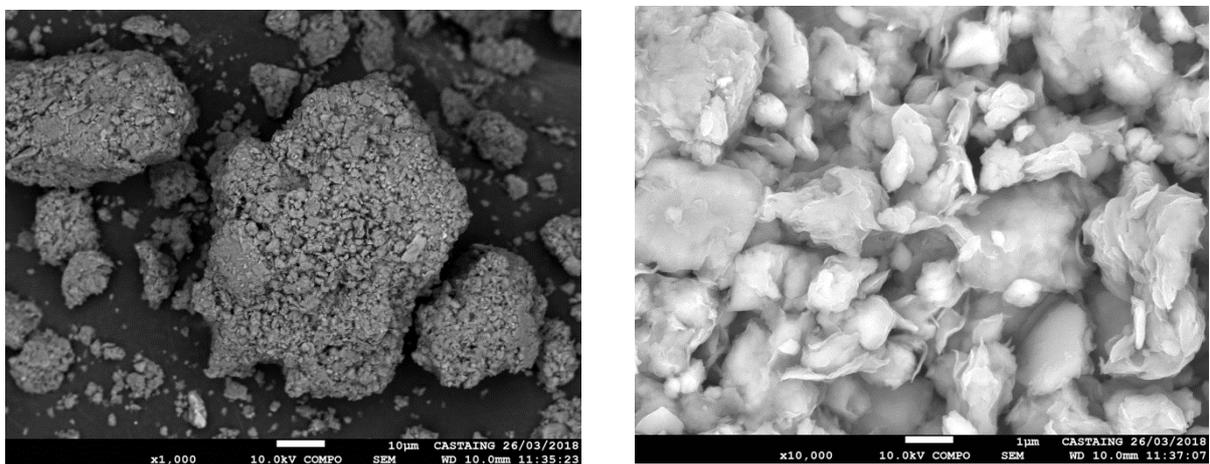
Une bande d'absorption située à 3600  $\text{cm}^{-1}$  et 3700  $\text{cm}^{-1}$  est due aux vibrations de valence des groupements OH liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) [171].

Les bandes d'adsorption allant de 1000 à 520  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des ions octaédriques substitués aux groupes hydroxyles et la bande intense observée à 1000  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le plan [172]. Les bandes centrées à 900, 800  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al, Si-O-Al / Al-OH-Mg [173]. Les bandes

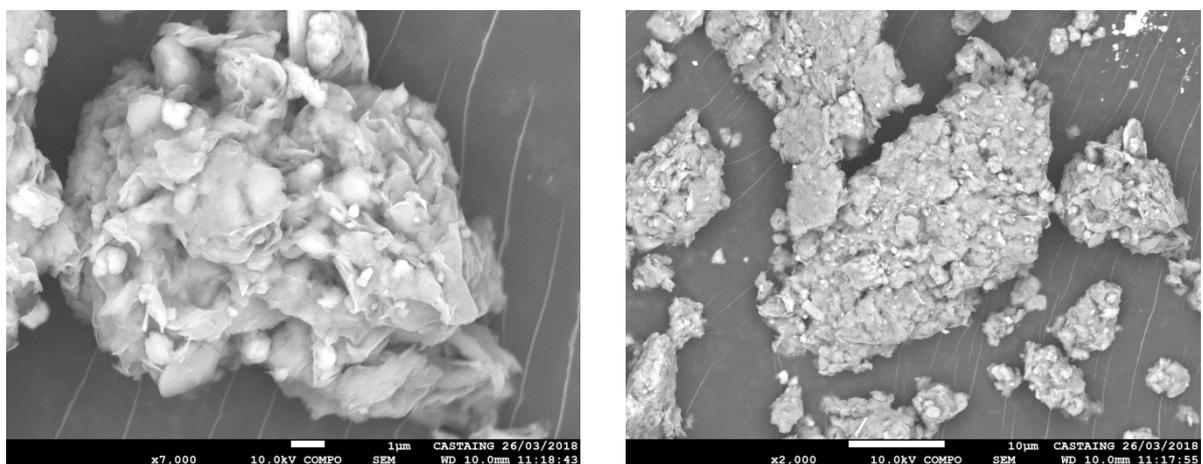
situées à  $520\text{ cm}^{-1}$  et  $450\text{ cm}^{-1}$  caractérisent respectivement les vibrations de déformation des liaisons Al–O et Si –O [173].

### III.2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de la bentonite pontée, sont présentées sur les figures III.14 et III.15, avec des agrandissements différents, pour observer l'organisation et la morphologie des agrégats de particules solides. Les images de microscope électronique à balayage montrent la formation des agrégats hétérogènes de forme et de taille différente. On remarque que ces grains ont subi un traitement, car ils sont plus intenses et un petit peu gonflés. Les images montrent comme si les feuillets veulent se détacher les uns des autres, ce qui n'était le cas de la bentonite brute et purifiée.



**Figure III.14 :** clichés MEB de la bentonite pontée B-C-AlCr à des agrandissements x1000 et x10000



**Figure III.15 :** Clichés MEB de la bentonite B-C-Al à des agrandissements x7000 et x2000.

### III.2.6 Les propriétés physico-chimiques des bentonites pontées

Les principales propriétés physico-chimiques des bentonites B-C-Al et B-C-AlCr, sont regroupées comme suit:

#### III.2.6.1 Surface spécifique

Les valeurs de la surface spécifique mesurées pour nos matériaux et autres sont présentées dans le tableau III.4.

**Tableau III.4** : Surface spécifique de la bentonite.

| Echantillon     | $S_{BET}$<br>( $m^2/g$ ) | $S_{ANAL}(m^2/g)$ | Réf         |
|-----------------|--------------------------|-------------------|-------------|
| B-C-Al          | -                        | 122,2             | Notre Etude |
| B-C-AlCr        | -                        | 103               | Notre Etude |
| Al-bent         | 26,74                    | n.d               | [211]       |
| Al/CTMAB-Bent   | 56,59                    | n.d               | [211]       |
| B-Al            | 110                      | 108,76            | [218]       |
| B-CTAB          | 194,4                    | 165               | [218]       |
| MMT-CTAB        | 300                      | n.d               | [222]       |
| Zéolite-CTAB    | 365                      | n.d               | [208]       |
| Bentonite –CTAB | 8,91                     | n.d               | [219]       |
| HDTMA–bentonite | 123                      | n.d               | [223]       |

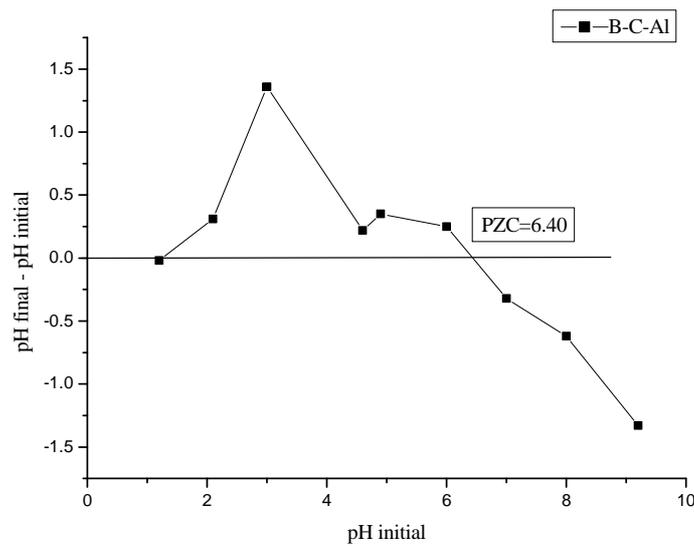
n.d : non déterminé

(HDTMA): hexadecyltrimethylammonium bromide

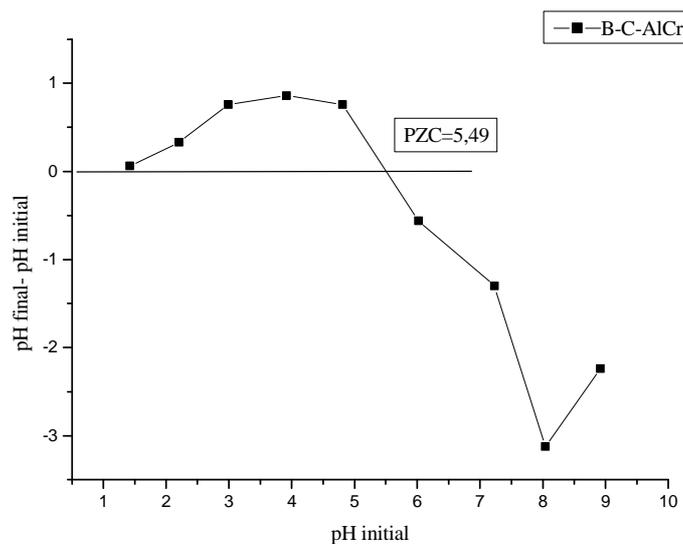
Les surfaces spécifiques de nos matériaux déterminées analytiquement sont assez importantes par rapport à la bentonite brute, on constate que le pontage a servi à améliorer considérablement la surface spécifique d'où la création de nouveaux sites d'adsorption. Ces valeurs obtenues sont nettement élevées par rapport à celles d'autres argiles intercalées comme le montre le tableau ci-dessus et en même temps elles sont inférieures par rapport à des bentonites insérées par HDTMA ou CTAB citées dans la littérature.

#### III.2.6.2 Point de zéro charge PZC

Nous avons tracé cette fois ci l'évolution du  $\Delta pH(pH_{final}-pH_{initial})$  en fonction du  $pH_{initial}$  ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et la ligne horizontale zéro est le  $pH_{PZC}$  de notre matériau. Les figures III.16 et III.17 montrent les courbes de PZC des deux solides.



**Figure III.16:** Le point de charge nulle de l'échantillon B-C-Al.

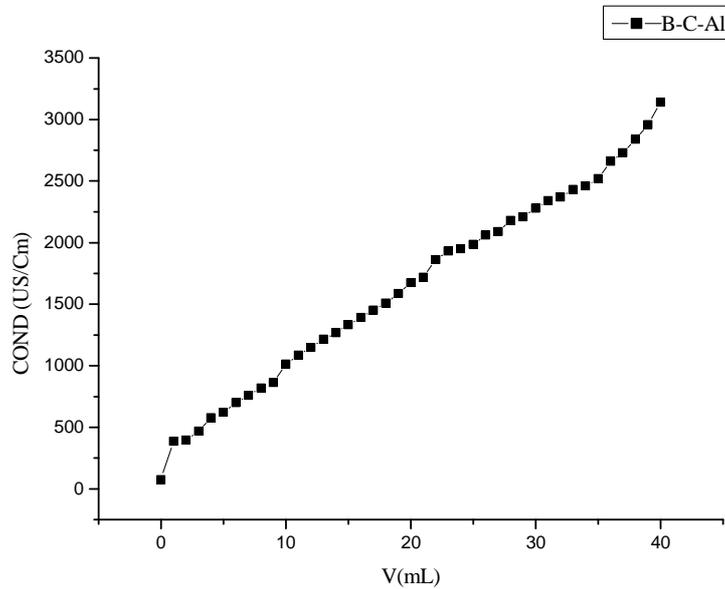


**Figure III.17:** Le point de charge nulle de l'échantillon B-C-AlCr.

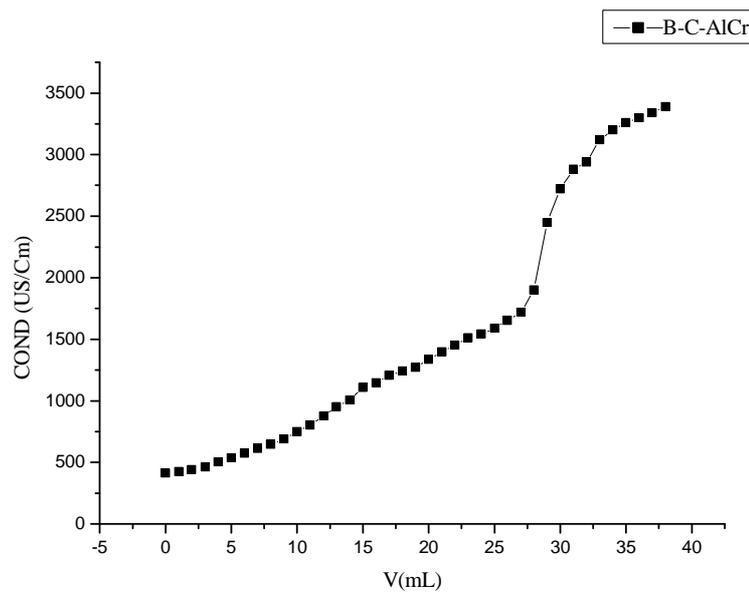
A la vue de ces résultats, il semble que l'insertion des poly cations et le surfactant dans la bentonite confèrent à la montmorillonite pontée correspondante des charges négatives respectivement au delà de  $\text{pH} = 6,40$  et  $5,49$  pour B-C-Al et B-C-AlCr, contrairement à l'argile brute qui développe une charge négative à partir du  $\text{pH} = 8,57$ . En effet, les valeurs du point de charge nulle des solides étudiés révèlent une grande différence de comportement entre les deux matrices et que le PZC se situe aux alentours du milieu neutre.

### III.2.6.3 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Les courbes de titrage, conductivité en fonction de volume de sulfate de magnésium versé, pour l'ensemble des bentonites pontées sont montrées dans les figures III.18 à III.19.



**Figure III.18:** Evolution de la conductivité en fonction  $V_{MgSO_4}$  de B-C-Al.



**Figure III.19:** Evolution de la conductivité en fonction  $v_{MgSO_4}$  de B-C-AlCr.

Cet échange cationique entre les feuillets d'argile et la solution saline est quantifié par une grandeur appelée CEC, elle est exprimée en milliékq/100 grs d'argile [212].

Les valeurs de la CEC mesurées pour les bentonites pontées et d'autres citées en littérature sont présentées dans le tableau III.5

**Tableau III.5:** Capacités d'échanges cationique des argiles pontées.

| Echantillons             | CEC (meq/100g) | Réf         |
|--------------------------|----------------|-------------|
| B-C-Al                   | 131,12         | Notre Etude |
| B-C-AlCr                 | 137,6          | Notre Etude |
| B-Al                     | 150            | [218]       |
| B-CTAB                   | 168            | [218]       |
| B-P Sodique              | 67,99          | [214]       |
| B-HDTMA                  | 90             | [224]       |
| CTAB-Al-Mt               | 64.8           | [225]       |
| B-CTMAB-Al <sub>13</sub> | 108            | [226]       |

D'après ces résultats on remarque que la CEC croit considérablement lors de l'intercalation de la bentonite par les poly-cations ainsi que par le CTAB par rapport à la bentonite brute ou autre argile non modifiée. Elle atteint une valeur de 137,6meq/100 g pour la B-C-AlCr. On remarque que la même bentonite intercalée uniquement par le CTAB présente une valeur importante qui est égale à 168 meq/100g.

On constate que l'existence des poly-cations en même temps que les ions CTA<sup>+</sup> augmente certainement l'espace basale des feuillets de Mt (d=1,85 nm) mais par contre diminue la CEC par rapport à chaque intercalant lors qu'il est inséré seul. Ceci possible qu'il est du à la concurrence entre les ions métalliques et les ions CTA<sup>+</sup> pendant leur pénétration dans l'espace interfoliaire.

### III.2.7 Conclusion

Ce présent chapitre avait pour objectif principal le mode de préparation des argiles pontées par les poly-cations et le CTAB, dans le but d'élargir l'espace inter foliaire et obtenir un max d'épaisseur de feuillet à fin de retenir certaines grosses molécules polluantes susceptibles d'être présentes dans les eaux.

Nous avons montré en particulier qu'il était possible de synthétiser, à partir d'une bentonite naturelle, plusieurs classes de matrices adsorbantes: la famille des complexes inorgano-argileux B-Fe, B-Cr, B-AlFe et B-AlCr et la famille des complexes organo-inorgano-argileux B-C-Al et B-C-AlCr.

Les résultats de caractérisation de cette étude montrent que les argiles intercalées présentent respectivement des surfaces spécifiques par BET égales à 78,73 et 30,12 m<sup>2</sup>/g pour la B-Fe et B-AlFe.

Nous avons également réussi à préparer des argiles pontées avec des espacements basaux relativement grands variant entre 13 et 17 Å par pour les poly-cations et entre 18 à 19 Å dans les cas de l'ajout de CTAB.

L'échange cationique varie de façon proportionnelle selon les modifications apportées à la bentonite pontée. Les valeurs enregistrées étaient respectivement de 89,92 ; 97,44 ; 103,28 et 113,28 meq/100g pour B-Fe, B-Cr, B-AlFe et B-AlCr. Et de 131,12 à 137,6 pour les complexes organo-inorgano-argileux.

Les bandes d'absorption observées dans le domaine infrarouge confirment bien aussi la présence des liaisons caractérisant la montmorillonite et le surfactant, notamment celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Al<sup>VI</sup>, Si-O-Mg<sup>VI</sup>, Al-OH, et Al-MgOH.



CHAPITRE IV  
ADSORPTION DE  
COLORANT PAR LES  
BENTONITES  
INSERES PAR  
POLYCATIONS

## **CHAPITRE IV**

### **ADSORPTION DE COLORANT PAR LES BENTONITES INSERES PAR POLYCATIONS**

#### **IV.1 INTRODUCTION**

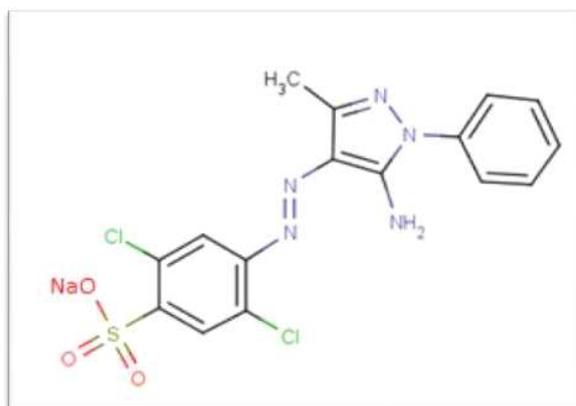
Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, industrie chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile. Ces rejets colorés industriels injectés dans les eaux résiduaires posent un problème esthétique et constitue une source de dégradation de l'environnement, même à faibles concentrations, ils peuvent provoquer d'énormes problèmes vis-à-vis l'être humain en raison de leurs toxicité élevée et leur propriétés cancérogènes [203]. L'introduction de ces colorants dans le corps humain est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques dans nos produits alimentaires [227].

De nombreuses études ont été consacrées à l'élimination des polluants organiques tels que les colorants en utilisant plusieurs techniques tels que les méthodes biologiques [228], les techniques membranaires [229, 230] et les procédés d'oxydation avancée [231]. Mais l'adsorption est le moyen le plus utilisé pour traiter ces effluents, car c'est une technique prometteuse due à la facilité d'emploi et au faible coût comparée à d'autres techniques dans le processus de décoloration. Beaucoup de matériaux ont été essayés pour l'élimination de colorants; ils comprennent les algues [232], déchets industriels : boue rouge [233], les sous-produits agricoles [234], des déchets de fruits de mer : la chitine [235] etc. Dans notre cas l'application de la bentonite brute ainsi que celle pontée est un défi majeur car on valorise un matériau local abondant, peu coûteux et prometteur dans le domaine de traitement des eaux. Parmi les colorants synthétiques industriels, nous avons choisi le colorant anionique (jaune bemaacid E-4G), qui est un colorant acide de couleur jaune de nature polyamide qui nous ont été fournis par l'entreprise SOITEX de Tlemcen.

Au cours de ce chapitre, nous examinons la capacité de rétention de nos adsorbants (B-Fe, B-AlFe, B-Cr et B-AlCr), vis-à-vis le colorant E-4G. Pour cela les facteurs pH, concentrations initiales de l'adsorbat, le temps de contact, et la température seront étudiés. Les résultats issus des données expérimentales seront examiner par plusieurs modèles à fin de déterminer le mécanisme et la cinétique d'adsorption ainsi que les chaleurs accompagnant les réactions.

## IV.2 PROPRIETES DU COLORANT

Le colorant industriel testé est le jaune bemacid E-4G son origine est le groupe CHT Suisse, sa structure est montré dans la figure IV.1. Les principales propriétés de ce colorant sont résumées dans le tableau IV.1.



**Figure IV.1 :** structure chimique du jaune bemacid E-4G

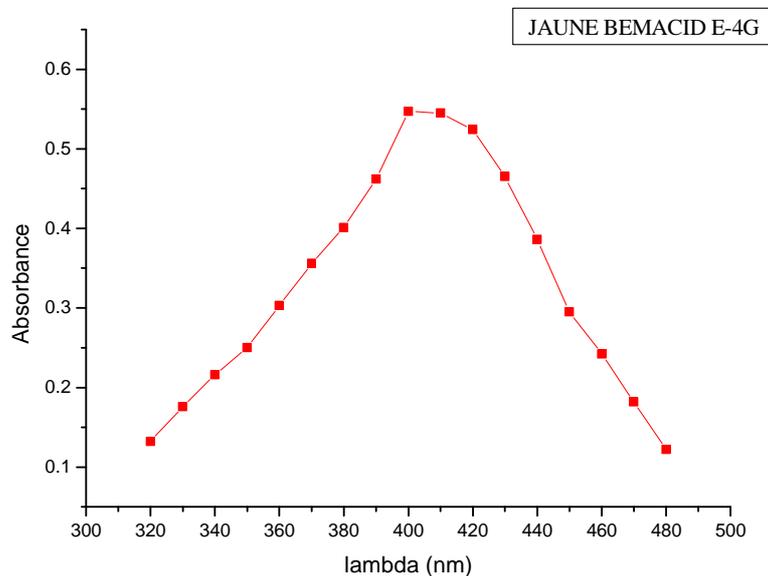
**Tableau IV.1 :** Caractéristiques du jaune bemacid E-4G

| Propriété            |  |
|----------------------|--|
| Famille              | Acide  |
| Formule brute        | $C_{16}H_{13}Cl_2N_5O_3S$  |
| Formule chimique     | 2,5-dichloro- 4 -[(5-imino-3-méthyl-1-Phénylpyrazol-4-ylidène) hydrazinyl] benzenesulfonique                             |
| Appellation chimique | C.I. Acid Yellow 49  |
| Masse molaire        | 426,2771g/mol  |
| Max                  | 400 nm   |
| Densité              | 1,62 g/cm <sup>3</sup>   |
| Tension Superficiel  | 65,8 dyne/cm   |
| Volume molaire       | 261,5 cm <sup>3</sup>  |
| Catégorie            | Organique  |
| Synonyme             | Jaune NFG; Acide Jaune 49; C.I.Acide Jaune49; <b>Kayanol</b><br>Jaune NFG; <b>Supracen</b> Jaune GR; Aminyl Jaune E-3GL; |

#### IV.2.1 Détermination de $\lambda_{\max}$

Pour réaliser les différentes expériences, on a préparé une solution mère de colorant de volume de 1 L à une concentration  $C_0 = 1000$  mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre 1g de colorant dans 1 L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation. Les concentrations dérivées sont obtenues par dilutions de la solution mère.

On a déterminé la  $\lambda_{\max}$  à partir d'un balayage de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde en utilisant un UV-visible type VIS-7220G. Pour des solutions de concentrations 10 et 20 mg/L en colorant préparées par dilution. Les résultats obtenus sont présentés respectivement sur la Figure IV.2.

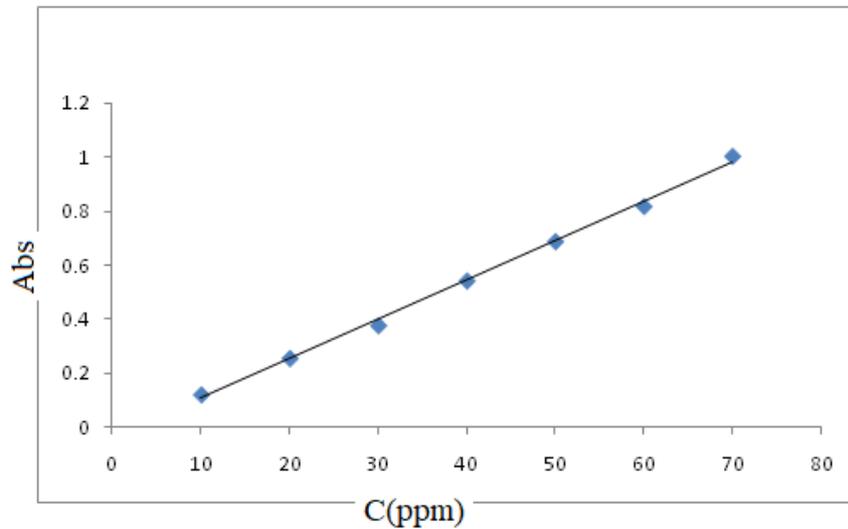


**Figure IV.2 :** Courbe Absorbance =  $f(\lambda)$  pour E-4G

Sur la base de ces résultats, on a déterminé la valeur de  $\lambda_{\max}$  qui est égale à 400 nm.

#### IV.2.2 Courbe d'étalonnage de l'appareil

Pour établir la courbe d'étalonnage, on a choisi le domaine des concentrations en colorant variant entre 10 et 70 mg/L. Les valeurs absorbance =  $f(\text{concentrations})$  sont présentées dans la Figure IV.3. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 70 ppm, l'allure de la courbe d'étalonnage est une droite croissante.



**Figure IV.3 :** Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le JBE-4G.

La droite de la courbe d'étalonnage est la suivante:  $Abs = 0,014 - 0,038 C$  ;  $R^2 = 0,997$ .

### IV.3 ADSORPTION D'E -4G PAR LA BENTONITES PONTÉE

#### IV.3.1 Procédure expérimentale

Pour chaque expérience d'adsorption, 20 mg du solide est mélangé avec 20 mL de solution d'E-4 G, à la concentration désirée. Par la suite, le mélange est filtré, en premier lieu, et centrifugé dans une seconde étape. Quelques millilitres de la solution surnageant sont prélevés pour analyse par spectrophotométrie UV-Visible de type VIS-7220G. La quantité adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale, elle est donnée par la relation suivante :

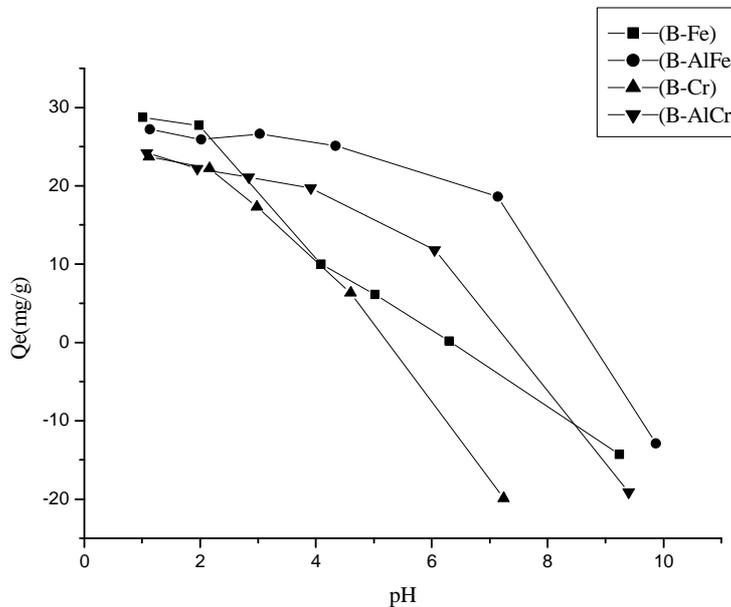
$$Q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m_{\text{adsorbant}}} \quad (\text{IV.1})$$

d'où  $Q_e$  est la quantité adsorbée (mg/g) ;  $C_0$  est la concentration initiale (mg/L) ;  $C_e$  est la concentration à l'équilibre (mg/L),  $V$  est le volume de la solution (L) ;  $m$  est la masse du solide (g).

#### IV.3.2 Influence du pH

Le pH joue un rôle très important sur l'adsorption des colorants en agissant sur la charge électrique de la surface des solides. Le pH initial des solutions a été ajusté en utilisant les solutions de NaOH (1 N) et HCl (1 N), dans une gamme de pH allant de 1 à 10.

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption de colorant E-4G par B-Fe, B-AlFe, B-Cr et B-AlCr est représentée sur la figure IV.4. L'étude a été menée en utilisant des solutions de colorant à 30 ppm.



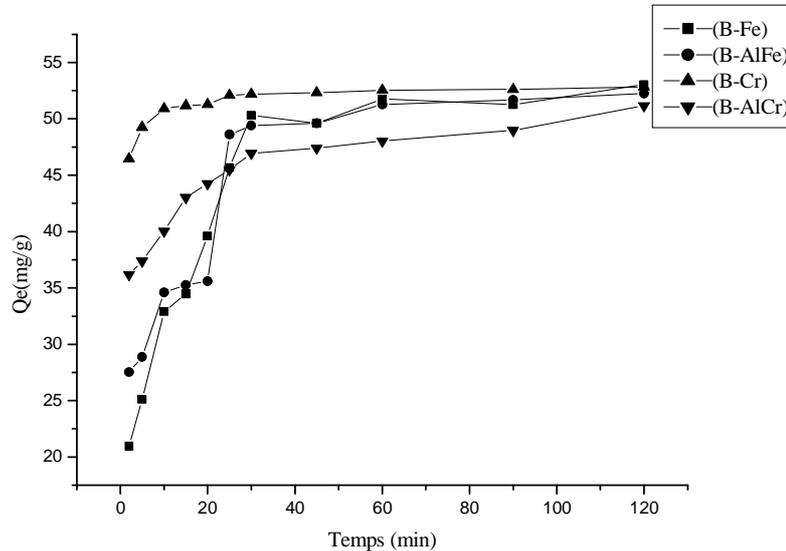
**Figure IV.4 :** Influence de pH sur l'adsorption d'E-4G par les bentonites pontées ( $C_0= 30 \text{ mg /L}$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m = 20 \text{ mg}$ ,  $V = 20 \text{ mL}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ )

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption de colorant étudié comme les montrent la figure ci-dessus. Nous constatons que les courbes de la capacité d'adsorption de ce colorant diminuent sensiblement à partir des valeurs de pH faibles vers celles fortes, ceux-ci est valables pour les quatre matériaux. Le maximum de la quantité adsorbée a été enregistré dans le domaine de  $\text{pH} = 1-2$ . Ceci s'expliquerait par le fait qu'en milieu acide ( $< \text{au } \text{pH}_{\text{PZC}}$ ), la charge positive domine la surface des adsorbants. Ainsi, sachant que le colorant est anionique en solution aqueuse, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant [236, 237]. Cependant qu'en milieu basique ( $> \text{au } \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) la surface des adsorbants et le colorant se trouvent en opposition de charge ce qui résulte une répulsion, donc une diminution de la capacité d'adsorption. Pour les expériences à venir le pH sera ajusté entre 1 et 2.

### IV.3.3 Influence du temps de contact

L'étude cinétique du colorant E-4G par les matériaux obtenus est conduite à différent temps de contact allant de 5 à 120 min. La concentration initiale en colorant est fixée à 60

mg/L. L'influence du temps de contact sur la quantité adsorbée est montrée dans la figure IV.5.



**Figure IV.5:** Influence du temps d'agitation sur l'adsorption E-4G par les bentonites pontées ( $C_0 = 60$  mg/L,  $T = 22$  °C,  $m = 20$  mg,  $pH = 1-2$ ,  $V = 20$  mL)

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact montre que l'adsorption est rapide dans les premiers temps, elle atteint 80% en 20 minutes, au-delà de ce temps, l'adsorption de colorant va se ralentir, ensuite elle se stable malgré l'écoulement du temps. L'équilibre de l'adsorption de l'E-4G est atteint au bout de 60 min.

En d'autres termes l'évolution de la capacité de rétention E-4G sur nos adsorbants en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation, sauf que l'adsorption sur ces adsorbants se manifeste différemment.

En fait, on peut constater que les courbes de fixation du JBE-4G peuvent se diviser en deux parties :

- La première partie de la cinétique correspondant à une phase très courte, où la fixation E-4G est très rapide, elle est réalisée dans les premières minutes de l'adsorption.
- La deuxième phase où la rapidité est moyenne et la quantité adsorbée évolue plus lentement et le taux d'adsorption est relativement faible. Cette dernière est bien représentée par un palier de saturation.

Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du colorant sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur les surfaces externes

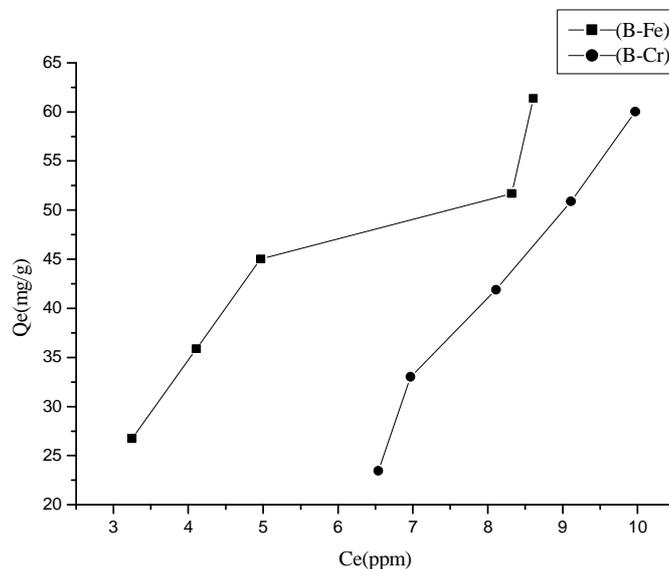
des supports solides, suivie d'une diffusion moléculaire des colorants vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que, les espaces inter foliaires des argiles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

La fixation rapide s'explique par la grande affinité des supports à la rétention du E-4G et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants. Ces résultats obtenus sont similaires à ceux de l'adsorption des colorants sur différents adsorbants tels que : le colorant vert de Brilliant (BG) par la kaolinite, [238] et un colorant anionique (vert de malachite green par les aérobies granules [239] aussi l'adsorption des colorants jaune de maxilon 4 GL et rouge de maxilon GRL par la kaolinite [240].

Pour tous les autres expériences d'adsorption à fin d'assurer du bon choix du temps de contact on a opté alors pour 120 min d'agitation.

#### IV.3.4 Les isothermes d'adsorption

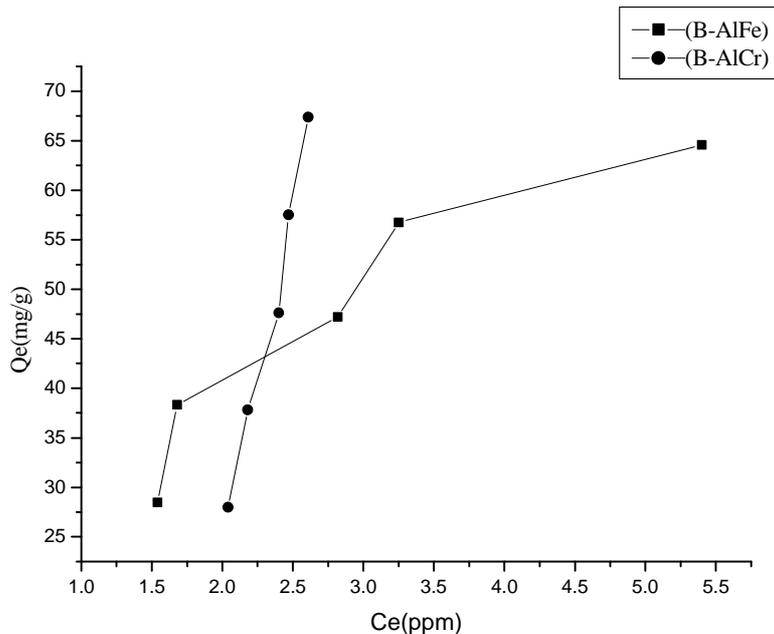
Nous avons établi les isothermes d'adsorption du JBE-4G par nos adsorbants. Les évolutions des quantités adsorbées de colorant (mg/g) en fonction des concentrations à l'équilibre (mg/L) sont illustrées sur les figures IV.6 et IV.7.



**Figure. IV.6.** Isothermes d'adsorption du colorant par B-Fe et B-Cr ( $C_0= 20-70$  mg/L,  $T= 22$  °C,  $m= 20$  mg,  $pH= 1-2$ ,  $V= 20$  mL,  $t= 120$  min)

On remarque, d'après cette figure, que la quantité adsorbée de colorant augmente au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente. La quantité adsorbée E-4G maximale enregistrée est respectivement de l'ordre de 61,39 et 60,03mg/g pour B-Fe et B-Cr. On

constate également que l'allure des courbes est de type S selon la classification de Giles et al [241], ce type d'isothermes résulte de l'adsorption coopérative, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Elles ont donc tendance à être bien rangées ou en groupes [242].



**Figure IV.7:** Isothermes d'adsorption d'E-4G par B-AlFe et B-AlCr  
( $C_0 = 30-70$  mg/L,  $T = 22$  °C,  $m = 20$  mg,  $pH = 1-2$ ,  $V = 20$  mL,  $t = 120$  min)

Nous remarquons que les isothermes d'adsorption de B-AlFe et B-AlCr obtenues ont une allure similaire que les précédentes, ce qui montre que le polluant est adsorbé de manière homogène à l'aide d'interactions ioniques assurées par la surface des adsorbants, positivement chargée [243]. Les capacités maximales d'adsorption trouvées pour les solides B-AlFe et B-AlCr sont de l'ordre 64,60 et 67,39 mg/g avec des pourcentages d'adsorption 92 % et 96 % respectivement.

### IV.3.5 Influence de la température

Pour étudier l'effet de la température sur la fixation de colorant, on a choisi les deux matériaux B-Fe et B-AlFe. Les expériences ont eu lieu dans des enceintes thermo-stabilisées à 30, 40 et 50 °C, sous les conditions opératoires suivantes :

$$C_{0E-4G} = 30-70 \text{ mg/L, } pH = 1-2, V_{\text{sol}} = 20 \text{ mL et le temps d'agitation} = 120 \text{ min.}$$

Les figures IV. 8 et IV.9 représentent respectivement l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du colorant pour les matériaux B-Fe et B-AlFe.

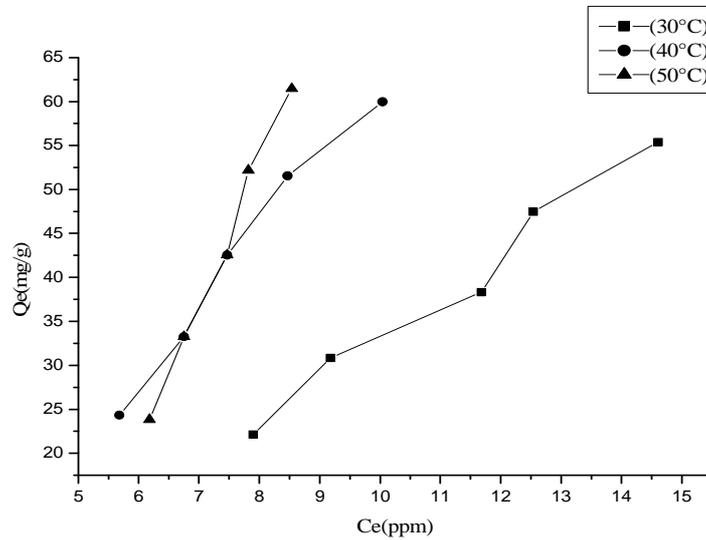


Figure IV.8: Isothermes d'adsorption d'E-4G par la B-Fe à différentes températures

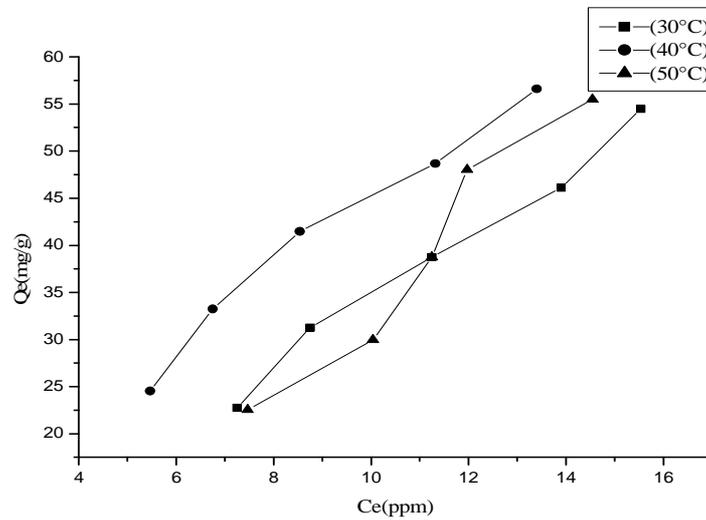


Figure IV.9: Isotherme d'adsorption d'E-4G par la B-AlFe à différentes températures

Une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée.

- Lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité adsorbée diminue quand la température augmente. Au contraire, quand la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique.
- L'influence de la température sur l'évolution des capacités de fixation d'E-4G à l'équilibre, dans les conditions expérimentales utilisées apparaît clairement sur les figures IV.8, IV.9. Ainsi, pour une concentration initiale de colorant égale à 70 mg/L, les capacités d'adsorption obtenues à des températures de 30, 40, et 50 °C sont respectivement 55,39; 59,96 et 61,46 mg/g par B-Fe et 54,46 ; 56,60 et 55,46 mg/g par B-AlFe.

L'augmentation de la température semble influencer sur la quantité adsorbée de colorant, mais de manière faible.

Le travail réalisé par Hamsas [244] concernant l'adsorption de deux colorants bleu Palanil et jaune Terazil sur grignons d'olives, a montré que l'augmentation de température entre 15 à 20°C induit une augmentation de la capacité d'adsorption, puis une diminution au delà de 20°C. Une autre étude [245] montre que l'adsorption de mercaptobenzothiazole (MBT) sur grignons d'olives est proportionnelle à l'élévation de la température comprise entre 5 et 35°C. Par ailleurs, avec des adsorbants argileux, la capacité de rétention passe par un maximum correspondant à 20 °C pour le kaolin et à 35°C pour la bentonite, avant de régresser légèrement à des températures supérieures à 20 et 35 °C respectivement [246].

Une étude réalisée par Baghriche et ses coll. [247] montre l'influence de la température sur l'adsorption du vert de méthyle sur le charbon actif, ils ont remarqué que la capacité d'adsorption passe de 13 à 23 mg/g lors que la température augmente de 22 à 65 °C.

### **IV.3.6 Description des isothermes**

Pour décrire nos isothermes d'adsorption, différents modèles sont étudiés à savoir les équations de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich (D-R). L'ensemble des leurs équations ainsi que leurs linéarisations ont été dictées dans le premier chapitre.

La validité d'un modèle théorique vis-à-vis des résultats expérimentaux est basée principalement sur le coefficient de corrélation  $R^2$ .

#### **IV.3.6.1 Modèles de Langmuir et de Freundlich**

Les équations de Langmuir et de Freundlich s'écrivent comme suit:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{IV.2})$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{IV.3}$$

- Si l'équation de Langmuir est vérifiée, on doit obtenir des droites de pente égale à  $1/Q_m$  et en ordonnée à l'origine  $1/K_L Q_m$ .

- La linéarisation du modèle de Freundlich nécessite le tracé de la courbe :  $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ . La pente sera égale à  $1/n$  et l'ordonnée à l'origine égale à  $\ln K_F$ .

Les paramètres de linéarisation des deux modèles sont représentés dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2 :** Paramètres de linéarisation des modèles de Langmuir et de Freundlich.

| Echantillon   | Modèle de Langmuir |       |       | Modèle de Freundlich |       |       |
|---------------|--------------------|-------|-------|----------------------|-------|-------|
|               | $Q_{max}$          | $K_L$ | $R^2$ | $K_F$                | $1/n$ | $R^2$ |
| <b>B-Fe</b>   | 61,462             | 0,030 | 0,939 | 0,14                 | 2,822 | 0,992 |
| <b>B-AlFe</b> | 55,462             | 0,042 | 0,654 | 2,88                 | 1,068 | 0,981 |
| <b>B-Cr</b>   | 58,96              | 0,045 | 0,951 | 1,169                | 1,613 | 0,982 |
| <b>B-AlCr</b> | 50,18              | 0,018 | 0,941 | 0,101                | 2,058 | 0,989 |

L'équation de Langmuir permet d'avoir une représentation satisfaisante des isothermes d'adsorption sur des surfaces de matériaux homogènes. Les coefficients de corrélation concernant ce modèle ont été compris entre 0,939 et 0,951 sauf pour B-AlFe, mais en même temps on a enregistré des pentes négatives. En effet ces résultats sont insignifiants en termes d'adsorption.

Les coefficients de corrélations obtenues avec le modèle de Freundlich sont très proches de l'unité c'est-à-dire qu'on a eu de bonnes droites. Les valeurs de  $1/n$  sont toutes supérieures à un (01) démontrant que l'adsorption du colorant est moins favorable. On conclue que le modèle de Freundlich décrit mieux nos résultats.

La représentativité de ce modèle pour E-4G pourrait s'expliquer par le fait que la surface de solide soit hétérogène, donc il ya une adsorption multicouche avec interactions entre les molécules adsorbées.

Des résultats similaires ont été reportés dans l'étude d'adsorption d'orange G par les cendres de bagasse [248].

#### IV.3.6.2 Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)

La formule linéaire du modèle D-R est la suivante :

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{IV.4})$$

Où

$$E = (-2\beta)^{-1/2} \quad (\text{IV.5})$$

Les constantes calculées à partir du modèle Dubinin- Radushkevich sont regroupées dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3** : Paramètres ajustés estimés par le modèle de D-R

| <b>D-R</b>    | $q_{\max}$<br>(mg/g) | $\beta$ | $E$<br>(kJ/mol) | $R^2$ |
|---------------|----------------------|---------|-----------------|-------|
| <b>B-Fe</b>   | 98,20                | 53,89   | 0,096           | 0,991 |
| <b>B-AlFe</b> | 64,65                | 34,72   | 0,120           | 0,990 |
| <b>B-Cr</b>   | 87,10                | 64,52   | 0,088           | 0,956 |
| <b>B-AlCr</b> | 58,03                | 104,72  | 0,069           | 0,968 |

Selon les coefficients de corrélation qui sont compris entre 0,956 et 0,990, le modèle de D-R s'applique pour l'adsorption du colorant E-4G par tous les adsorbants. On constate que la quantité adsorbée maximale calculée par le modèle est différente dans les cas de B-Fe et B-Cr. L'énergie moyenne d'adsorption calculée est inférieure à  $8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ce qui indique que la physisorption est majoritaire et la plus dominante pour l'adsorption d'E-4G par les bentonites modifiés.

Les résultats représentés dans le tableau ci-dessus révèlent que le modèle de D-R décrit bien nos données expérimentales.

#### IV.3.7 Etude cinétique

Pour évaluer les paramètres de la cinétique, plusieurs modèles peuvent être appliqués parmi lesquels on retient trois modèles très utilisés pour décrire le mécanisme de l'adsorption en phase liquide: modèle de pseudo-premier, pseudo- second ordre, et le modèle de la diffusion intra particulaire.

### Mode opératoire

On prépare une série de solution du colorant à concentration 60 ppm puis on ajoute les mêmes quantités (20 mg) de solides et on varie le temps de contact de 2 à 120 min. Les paramètres maintenus constants sont : pH = 1-2,  $V_{\text{sol}} = 20 \text{ mL}$ ,  $T = 22 \text{ °C}$ .

#### IV.3.7.1 Modèle du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

L'équation de la vitesse du pseudo-premier ordre s'écrit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{IV.6})$$

Le tracé de la droite  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ , nous permet de calculer la constante de vitesse, qui est tout simplement la pente de la droite  $K_1$ . L'examen de la fiabilité du modèle proposé se fait par le calcul de facteur de corrélation de l'équation (IV.6).

#### IV.3.7.2 Modèle du pseudo seconde ordre

La réaction du pseudo second ordre est exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{IV.7})$$

Le tracé de la droite  $t/q_t$  en fonction de  $t$  nous permet de calculer la constante de vitesse de second ordre  $K_2$ .

#### IV.3.7.3 Modèle de la diffusion moléculaire

##### Modèle de la diffusion intra-particulaire

Afin d'étudier la diffusivité du E-4G entre les particules de nos adsorbants, nous avons appliqué le modèle de Weber et Morris, représenté par l'équation suivante [249] :

$$q_t = K_{\text{int}} t^{0.5} + C \quad (\text{IV.8})$$

Où :

$K_{\text{int}}$  : La constante de la diffusion intra particule de Weber en  $(\text{mg/g min}^{1/2})$

$q_t$ : Quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C$  : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

En traçant  $q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$ , nous permet de calculer la constante de vitesse de diffusion. Si ce modèle est applicable ça ce peut que la diffusion intra particulaire, gouverne la cinétique d'adsorption.

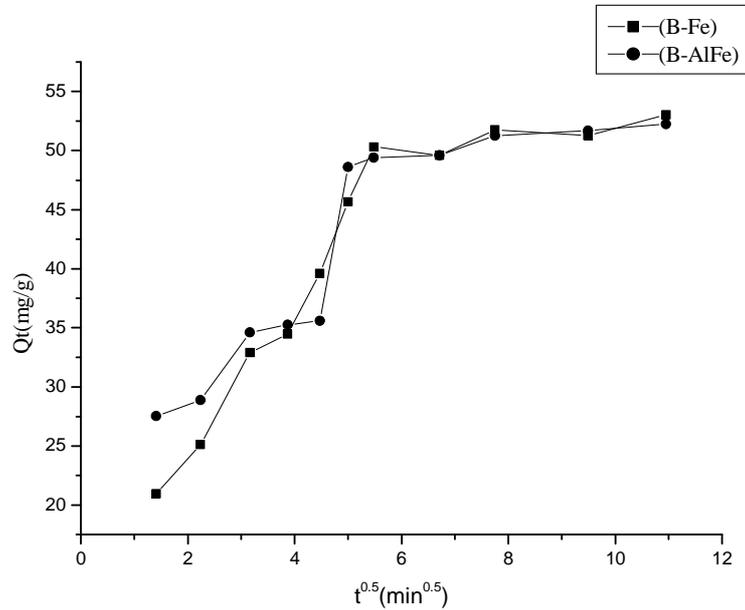
Les résultats obtenus des trois modèles sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.4** : Constantes des modèles cinétique d'adsorption E-4G.

| <b>Modèles</b>              | <b>Constante</b>                            | <b>B-Fe</b> | <b>B-AlFe</b> | <b>B-Cr</b> | <b>B-AlCr</b> |
|-----------------------------|---|-------------|---------------|-------------|---------------|
| <b>Pseudo-premier-ordre</b> | $K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )                 | 0,072       | 0,110         | 0,095       | 0,088         |
|                             | $Q_e$ (mg/g)                                | 37,30       | 41,26         | 4,536       | 14,644        |
|                             | $R^2$                                       | 0,919       | 0,596         | 0,524       | 0,990         |
| <b>Pseudo-second-ordre</b>  | $K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )                 | 0,0031      | 0,0034        | 0,0405      | 0,0068        |
|                             | $q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)                  | 55,55       | 55,56         | 55,60       | 50,00         |
|                             | $R^2$                                       | 0,997       | 0,995         | 1,00        | 0,998         |
| <b>Intra-particulaire</b>   | $K_{\text{Int}}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> ) | 6 ,111      | 3,516         | 1,917       | 2,768         |
|                             | C   | 12,01       | 22,17         | 44,32       | 31,76         |
|                             | $R^2$                                       | 0,960       | 0,924         | 0,906       | 0,988         |
|                             | $q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)                  | 53,05       | 52,27         | 52,84       | 51,20         |

- En comparant les différents modèles (le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre), nous constatons que le meilleur modèle qui présente les résultats expérimentaux est le modèle du pseudo-second ordre. On peut déduire donc que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du JBE-4G sur les bentonites pontées, ce modèle préconise l'adsorption par interaction de charges entre l'adsorbant et l'adsorbat. De même les quantités adsorbées calculées sont très proches que les quantités adsorbées expérimentales.
- Nous remarquons d'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus que le coefficient de corrélation de la cinétique du pseudo premier ordre est 0,92 pour le matériau B-Fe, et 0,99 pour B-AlCr, par contre les quantités d'adsorption calculées par ce modèle sont très loin de celles de l'expérience. Tandis que toutes les valeurs de  $R^2$  sont très proches de l'unité concernant le modèle de pseudo-second ordre.
- Les valeurs de  $q_e$  calculées par le modèle PSO, sont très proches de celles déterminées expérimentalement pour nos bentonites pontées.
- Plusieurs études ont trouvé que les cinétiques d'adsorption des colorants sur les supports argileux obéissent au pseudo-second ordre. Parmi ceux de l'adsorption du vert de malachite par les grains de café [250], le bleu 25 par un charbon modifié [251] et le rouge de méthyle par la vase [252].

- Les figures IV.10, 11 ,12 et 13 représentent le model intra particulaire ainsi que les constantes de linéarisation de ce model.



**Figure IV.10 :** Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du colorant E-4G par les matériaux (B-Fe et B-AlFe).

L'allure de la courbe présentée sur la figure IV.10 est divisée en deux parties, une ascendante et l'autre forme un palier. Après un temps de contact de 50 min, les courbes sont presque linéaires. La partie linéaire de l'allure qui représente la cinétique de la diffusion intra-particule de B-Fe et B-AlFe est montrée dans la figure IV.11. On constate que les deux droites ne passent pas par l'origine, ce qui implique que la diffusion intra-particulaire participe au processus d'adsorption de JBE-4G, mais qu'elle n'est pas l'étape limitante dans ce cas.

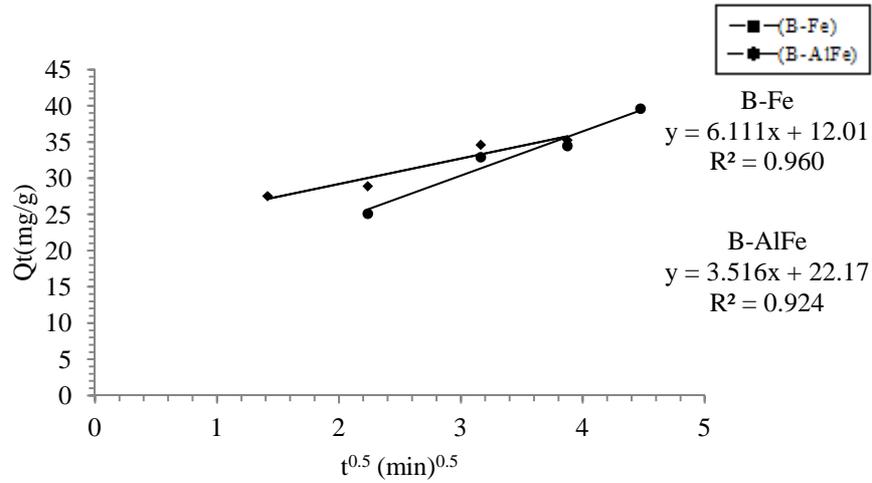


Figure IV.11 : linéarisation du modèle de la diffusion intra-particulaire pour B-Fe et B-AlFe.

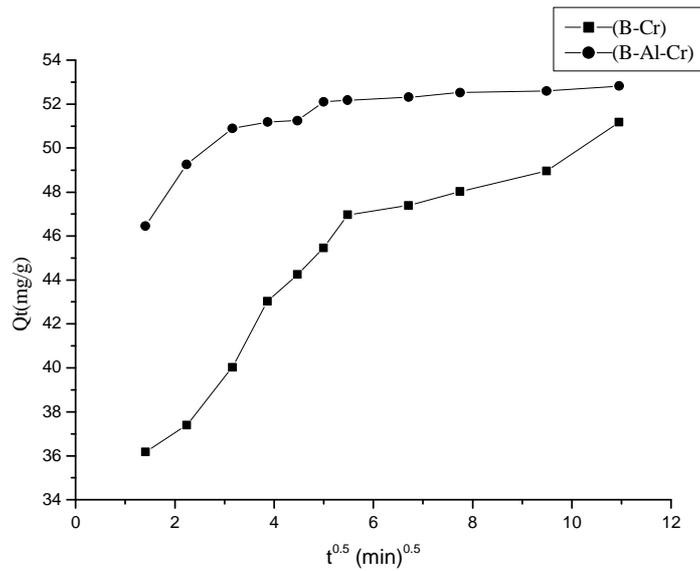
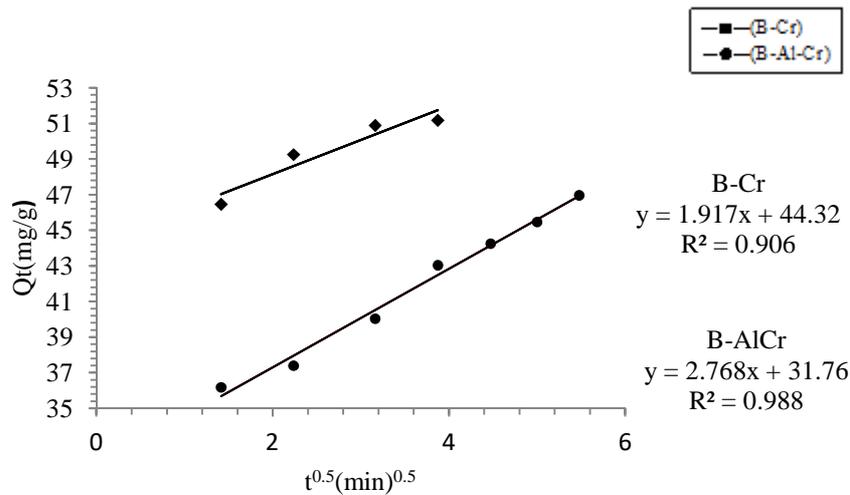


Figure IV.12 : Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire pour B-Cr et B-AlCr.



**Figure IV.13** : linéarisation du modèle de la diffusion intra-particulaire pour B-Cr et B-Al-Cr.

- D'après les figures IV.12 et IV.13, on remarque l'apparition de deux phases : La première linéaire et la deuxième sous forme du plateau. On remarque aussi l'absence de la partie concave du modèle appliqué, ceci est peut être due à la rapidité de l'adsorption à la surface externe du solide [253]. Ces deux phases indiquent que le processus d'adsorption se déroule en surface et à la diffusion intra particulaire.

La partie linéaire est attribuée à une diffusion intra particule. Cette étape commence à 5 min jusqu'à 30 min du processus. Finalement le plateau indique un équilibre, qui commence après 35 min. On peut dire que le colorant E-4G est lentement transporté par le phénomène de diffusion intra particule dans les pores du solide et enfin, il est retenu à l'intérieur des micropores.

#### IV.3.8 Etude thermodynamique

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique [156], qui peut être soit exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont les variations de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) et l'énergie standard libre ( $\Delta G^\circ$ ). La variation de l'énergie libre de Gibbs d'adsorption ( $\Delta G^\circ$ ) est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{IV.9})$$

Sachant que l'équation d'Eyring est donnée par [254] :

$$\Delta G = \Delta H + T \Delta S \quad (\text{IV.10})$$

La variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ), peuvent être obtenue à partir de la pente et l'interception de l'équation de Van't Hoff de ( $\Delta G^\circ$ ) en fonction de T :

$$\ln K_d = \left( \frac{\Delta S}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (\text{IV.11})$$

$K_d$  : constante de distribution d'adsorption

R : constante des gaz parfaits  $8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T : température K.

### **Mode opératoire**

- ⊙ On prépare une série de solution de colorant E-4G à des concentrations différentes de 30 à 70 ppm, puis on y ajoute des masses d'adsorbants 20 mg, ensuite on varie les températures d'adsorption de 30, 40 et 50 °C.

Les paramètres maintenus constants sont : pH = 1-2,  $V_{\text{SOL}} = 20 \text{ mL}$ , le temps d'agitation est 120 minutes.

Le tracé des droites  $\ln K_d = f(1/T)$  permet d'obtenir les valeurs de  $\Delta H^\circ$  (pente de la droite) et de  $\Delta S$  (ordonnée à l'origine). Les tableaux IV.5 et IV.6 présentent les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption.

**Tableau IV.5** : les équations des droites  $\ln K_d$  en fonction ( $1/T$ )

| <b>Matériau</b> | <b>C<sub>0</sub> (ppm)</b> | <b>Equation</b>       | <b>R<sup>2</sup></b> |
|-----------------|----------------------------|-----------------------|----------------------|
| <b>B-Fe</b>     | 30                         | $y = -1590.x + 6.362$ | 0,540                |
|                 | 40                         | $y = -1915.x + 7,595$ | 0,750                |
|                 | 50                         | $y = -2759.x + 10,38$ | 0,750                |
|                 | 60                         | $y = -2831.x + 10,73$ | 0,867                |
|                 | 70                         | $y = -3205.x + 11,95$ | 0,945                |
| <b>B-AlFe</b>   | 30                         | $y = 149,4x + 0,772$  | 0,004                |
|                 | 40                         | $y = 895,4x - 1,545$  | 0,124                |
|                 | 50                         | $y = -6E-11x + 1,351$ | 9E-28                |
|                 | 60                         | $y = -952,0x + 4,395$ | 0,503                |
|                 | 70                         | $y = -423,5x + 2,700$ | 0,204                |
| <b>B-Cr</b>     | 30                         | $y = 1299x - 3,044$   | 0,697                |
|                 | 40                         | $y = 879,2x - 1,509$  | 0,446                |
|                 | 50                         | $y = -46,67x + 1,545$ | 0,001                |
|                 | 60                         | $y = -6E-11x + 1,518$ | 3E-27                |
|                 | 70                         | $y = 76,42x + 1,381$  | 0,011                |
| <b>B-AlCr</b>   | 30                         | $y = 2995x - 9,117$   | 0,977                |
|                 | 40                         | $y = 1972x - 5,734$   | 0,834                |
|                 | 50                         | $y = 1979x - 5,622$   | 0,999                |
|                 | 60                         | $y = 746,1x - 1,602$  | 0,990                |
|                 | 70                         | $y = 314x - 0,140$    | 0,234                |

• Les résultats présentés dans ce tableau concernant l'adsorption du E-4G par les adsorbants permettent de dire que, les coefficients de corrélation sont très faibles sur l'ensemble des échantillons, c'est-à-dire, que ces équations ne forment pas des droites, donc le modèle du coefficient de distribution n'est pas applicable, à l'exception des solides B-Fe et B-AlCr, que cette équation est vérifiée à quelques concentrations initiales. Cependant, le calcul des chaleurs d'adsorption se limite uniquement aux équations du coefficient de distribution dont elles possèdent des coefficients de régression élevés.

Les paramètres thermodynamique trouvés sont mentionnés dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption E-4G par B-Fe et B-AlCr

| Matériau      | C <sub>0</sub><br>(ppm) | ΔH°<br>(J.mol <sup>-1</sup> ) | ΔS°<br>(J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | ΔG°<br>(J.mol <sup>-1</sup> ) |          |          |
|---------------|-------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|----------|----------|
|               |                         |                               |  | 303K                          | 313K     | 323K     |
| <b>B-Fe</b>   | 60                      | 23525,61                      | 89,17  | -3491,78                      | -4383,44 | -5275,10 |
|               | 70                      | 26633,55                      | 99,30  | -3455,71                      | -4448,76 | -5441,80 |
| <b>B-AlCr</b> | 30                      | -24888,45                     | -75,79   | -1924,93                      | -1167,06 | -409,18  |
|               | 50                      | -16445,49                     | -46,70   | -2294,72                      | -1827,70 | -1360,68 |
|               | 60                      | -6200,09                      | -13,30   | -2171,40                      | -2038,44 | -1905,48 |

D'après le tableau ci-dessus, les valeurs positives de ΔH° dans le cas de B-Fe confirment que l'adsorption du colorant sur les bentonites est un processus endothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur (< de 40 kJ/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique [255]. Les grandeurs de l'énergie libre de Gibbs sont négatives, ceci montre que le processus d'adsorption d'E-4G par B-Fe est spontané et le degré de spontanéité augmente avec l'accroissement de la température [256]. Le signe positif des valeurs d'entropie nous renseigne sur le désordre des molécules de colorant qui se situe principalement au niveau d'interface solide/liquide.

D'après le tableau IV.6, contrairement au solide B-Fe, nous constatons que la variation de l'enthalpie ΔH° du système est négative dans le cas de B-AlCr, ce qui indique que le processus de l'adsorption est exothermique.

Les valeurs faibles de cette chaleur montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique. Les valeurs négatives de l'entropie indiquent que le désordre des molécules E-4G se localise dans la phase liquide avant d'atteindre l'interface. Les énergies de Gibbs sont toutes négatives affirmant la spontanéité du phénomène d'adsorption. Sauf que cette spontanéité diminue avec l'augmentation de la température.

Des résultats similaires ont été trouvés lors de l'adsorption des colorants acides tels que le jaune Bezanyle, le rouge Bezanyle et le vert Nylomine sur la bentonite et le kaolin [136].

#### **IV.4 CONCLUSION**

Dans cette étude nous avons élaboré quatre matériaux à base de la bentonite de Mostaganem et de polycations d'origine aluminium, fer et chrome. Ces adsorbants désignés par B-Fe, B-AlFe, B-Cr et B-AlCr ont fait l'objet d'élimination du colorant JBE-4G en phase aqueuse.

- Il s'avère d'après les résultats obtenus, que le pH et la concentration initiale de la solution sont des facteurs déterminants pour le degré d'adsorption du colorant. Car quand la concentration initiale du colorant E-4G dans la solution passe de 20 à 70 mg/L, la capacité d'adsorption d'E-4G passe de 18,2 à 67,39 mg/g pour l'adsorbant B-AlCr, qui a montré le taux le plus élevé de rétention à un pH=1-2 considéré comme optimum.
- Les cinétiques d'adsorption du polluant sur la bentonite modifiée montrent que L'adsorption d'E-4G par B-Fe, B-AlFe, B-Cr et B-AlCr est un processus rapide (temps d'équilibre est de 35 min) et la vitesse d'adsorption s'avère suivre une loi cinétique de l'ordre 2.
- On peut déduire donc que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du colorant E-4G sur les bentonites modifiées. De même les quantités adsorbées calculées sont très proches de celles trouvées expérimentalement.
- Les résultats obtenus permettent de conclure que l'adsorption du colorant obéit non seulement au modèle de Freundlich mais aussi à celui de Dubinin-Radushkevich (DR).
- L'étude thermodynamique effectuée sur les matériaux B-Fe et B-AlCr nous a permis de constater que le processus d'adsorption est spontané sur l'ensemble, il peut être endothermique (cas B-Fe) où exothermique (cas de B-AlCr) mais les chaleurs d'adsorption sont faibles correspondent à une physisorption.



CHAPITRE V  
ADSORPTION DE  
COLORANT PAR LES  
ORGANO-INORGANO-  
BENTONITES

## **CHAPITRE V**

### **ADSORPTION DE COLORANT PAR LES ORGANO-INORGANO-BENTONITES**

#### **V.1 INTRODUCTION**

L'objectif du présent chapitre est de valoriser les bentonites pontées synthétisés (B-C-Al et B-C-AlCr) et caractérisés en troisième chapitre. Nous allons essayer de tester leurs capacités dans l'élimination du colorant jaune bémacid E-4G. Le fait de garder le même colorant est de pouvoir comparer l'efficacité des adsorbants inorgano-bent et ceux inorgano-organo-bent.

Donc pour bien mener l'expérience d'adsorption de E-4G, nous avons procédé par établissement des isothermes d'adsorption à des concentrations initiales varient entre 100-400 mg/L. Les résultats trouvés sont étudiés par des équations mathématiques afin de définir le mode de fixation du colorant. Ensuite on étudie le mécanisme d'adsorption par le suivi de l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps. L'influence de la température sur l'adsorption a été aussi testée dans le but de déterminer les chaleurs d'adsorption.

#### **V.2 ADSORPTION D'E-4G PAR LES BENTONITES PONTÉES**

##### **V.2.1 Procédure expérimentale**

Notons que le même protocole expérimental cité au chapitre auparavant à être suivi par la relation suivante :

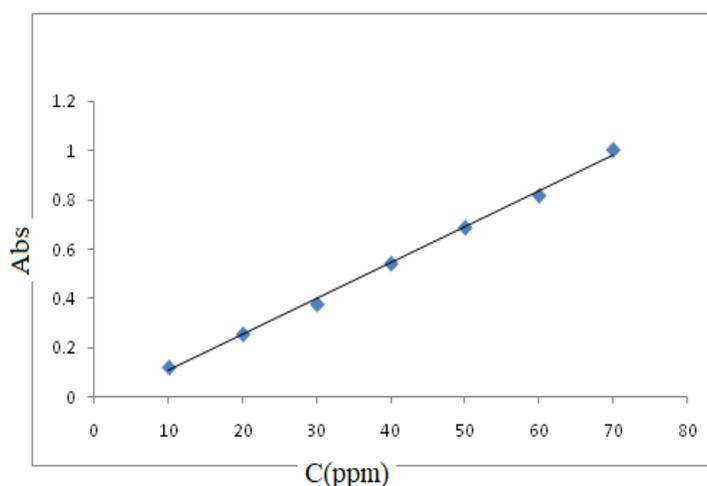
$$q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m_{\text{adsorbant}}} \quad (\text{V.1})$$

D'où  $q_e$  est la quantité adsorbée (mg/g) ;  $C_0$  est la concentration initiale (mg/L) ;  $C_e$  est la concentration à l'équilibre (mg/L),  $V$  est le volume de la solution (L) ;  $m$  est la masse du solide (g).

##### **V.2.2 Courbe d'étalonnage**

Pour établir la courbe d'étalonnage, le domaine des concentrations en colorant variait entre 10 et 70 mg/L. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 70 ppm, l'allure de la courbe d'étalonnage est une droite croissante.

À titre d'exemple, les valeurs d'absorbance = f (concentrations) sont présentées dans la Figure V.1.

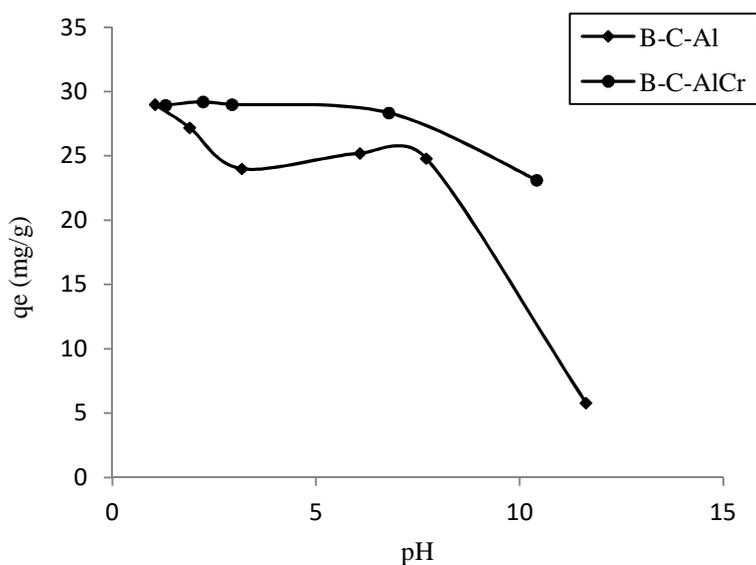


**Figure V.1:** Courbe d'étalonnage du colorant E-4G.

La droite obtenue a l'équation suivante :  $Abs = 0,014 C - 0,038$  ; le coefficient de régression est égale à  $R^2 = 0,997$ .

### V.2.3 Influence du pH

Le pH est un paramètre qui joue un rôle fondamental dans le processus d'adsorption, Il agit, à la fois, sur la charge de la surface de l'adsorbant et sur l'état d'ionisation de l'adsorbat [257]. L'ajustement du pH initial des solutions de colorant est effectué par les solutions de NaOH (1 N) et HCl (1 N), l'intervalle choisi des pH est 1-11. La concentration initiale d'E-4G a été fixé à 30 ppm. Les résultats de l'effet de pH sont représentés sur la figure suivante.



**Figure V.2 :** Influence de pH sur l'adsorption d'E-4G par la B-C-Al et B-C-AlCr ( $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m = 20 \text{ mg}$ ,  $V = 20 \text{ mL}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ )

Selon cette figure, on remarque que le maximum des deux courbes se situe à l'intervalle de pH=1-2, ce qui indique que l'adsorption est favorable en milieu très acide. On remarque aussi que dans le cas de l'échantillon B-C-AlCr qu'au-delà du pH = 2, la quantité adsorbée diminue jusqu'à pH =11, mais cette diminution n'est pas significative, c'est-à-dire que l'écart entre les quantités adsorbées de colorant maximum et minimum est égale à 6 mg/g. Ceci est encourageant comme résultat car il nous permet d'éliminer le colorant dans une large gamme de pH.

La variation de la quantité adsorbée en fonction du pH peut s'expliquer par le fait qu'à des pH inférieurs au  $pH_{PZC}$  (6,40 et 5,49) la surface superficielle de la bentonite pontée est positive tandis que les molécules du colorant sont chargées négativement. Cela conduit à l'augmentation des interactions électrostatiques entre les charges de la bentonite et celles du colorant, c'est pour cette raison que la quantité adsorbée est plus importante en milieu acide. Au contraire, si le pH du milieu est supérieur à  $pH_{pzc}$ , les charges seront de même signe et des forces de répulsion vont prendre naissance, et la quantité adsorbée diminuera.

#### V.2.4 Influence du temps de contact

Nous avons étudié l'influence du temps de contact (5 à 120 min) sur la quantité adsorbée du colorant E-4G par nos adsorbants. La concentration initiale de colorant était égale à 60 mg/L et le pH fixé entre 1 et 2.

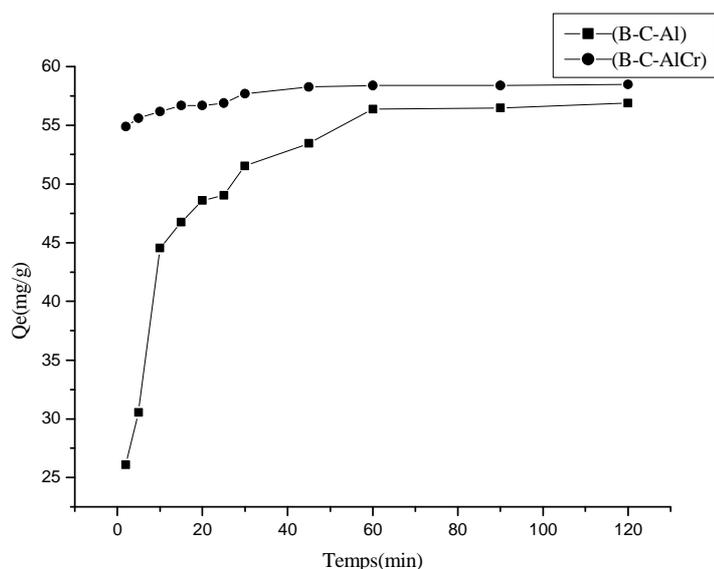


Figure V.3 : Influence du temps de contact d'adsorption d'E-4G par la B-C-Al et B-C-AlCr ( $C_0 = 60$  mg/L,  $T=22$  °C,  $m= 20$ mg,  $V= 20$  mL)

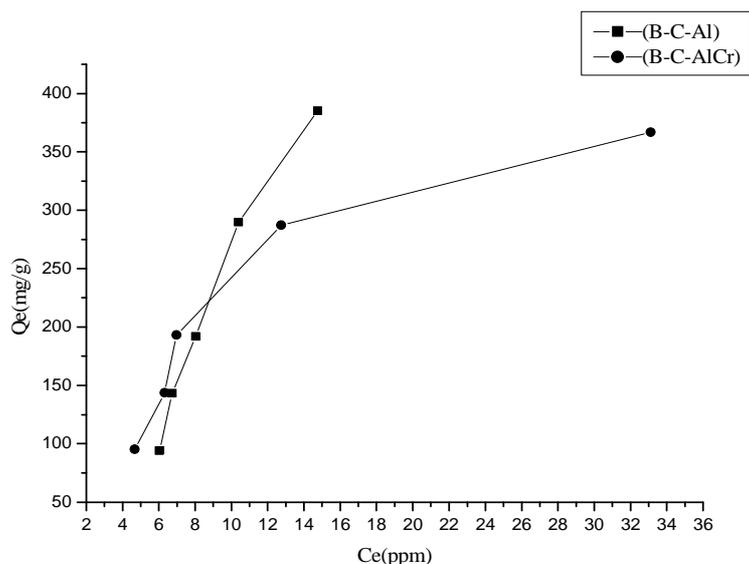
L'évolution de la capacité de rétention d'E-4G sur nos supports en fonction du temps de contact augmente rapidement jusqu'à la saturation.

En fait, on peut constater que les courbes de fixation d'E-4G, peuvent se diviser en deux parties : une partie correspondant à une phase très courte, où la fixation est très rapide, et une phase longue où le taux d'adsorption est relativement faible. Cette dernière est bien représentée par un palier. Cette observation est plus apparente dans la figure V.3. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption de colorant E-4G sur des sites facilement accessibles, suivie d'une diffusion moléculaire de celui-ci vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés. Des résultats similaires ont également été observés par l'adsorption des polluants par des adsorbants tels que le charbon actif et argile traitée et non traitée [258].

On peut en déduire que le temps de contact ou le temps d'équilibre est atteint au bout de 60 min. Pour tous les autres expériences d'adsorption afin d'assurer une bonne adsorption où on atteint l'équilibre thermodynamique, on a opté alors pour 120 min temps d'agitation.

### V.2.5 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception des nouveaux adsorbants. La quantité d'adsorption E-4G (mg/g) en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre (mg/L) est illustrée sur la figure V.4.



**Figure V.4 :** Isothermes d'adsorption du colorant E-4G par B-C-Al et B-C-AlCr ( $C_0 = 100-400 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m = 20 \text{ mg}$ ,  $\text{pH} = 1-2$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ )

On remarque, d'après cette figure, que la quantité adsorbée de colorant E-4G augmente au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente. Les quantités adsorbées maximales d'E-4G enregistrées sont respectivement 385,25 et 366,89 mg/g pour B-C-Al et B-C-AlCr. On note que ces quantités adsorbées par les solides inorgano-organo-bent sont beaucoup plus importantes que celles adsorbées par les matériaux inorgano-bent.

On constate également que l'allure des courbes est de type S selon la classification de Giles et al [241], ce type d'isothermes résulte d'une adsorption coopérative, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Elles ont donc tendance à être adsorbée en rangées ou en groupes [242].

### V.2.6 Influence de la température sur la capacité d'adsorption

Pour étudier l'influence de la température sur les capacités d'adsorption de colorant par les bentonites modifiées, une quantité de 20 mg d'adsorbant est mis en contact avec 20 mL d'une solution E-4G. Les expériences ont été réalisées dans un bain marie à 30, 40 et 50 °C sous les conditions opératoires suivantes :

$$C_{0E-4G} = 100-400 \text{ mg/L, pH} = 1-2, \text{ et le temps d'agitation } 120 \text{ min.}$$

Les figures V.5 et V.6, représentent l'effet de la température sur la capacité d'adsorption d'E-4G par nos matériaux.

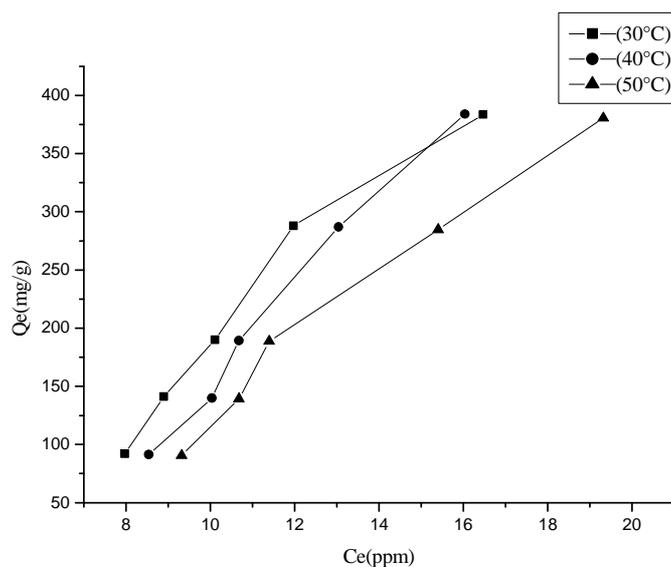
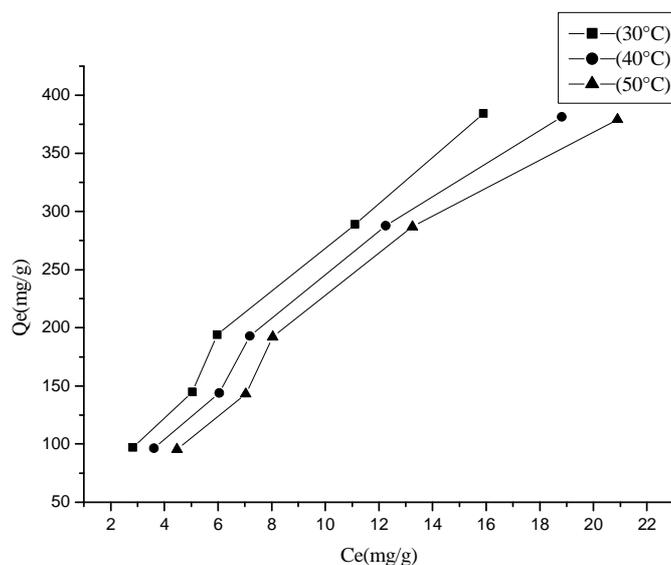


Figure V.5 : Isothermes d'adsorption d'E-4G par la B-C-Al à différentes températures



**Figure V.6 :** Isothermes d'adsorption d'E-4G par la B-C-AlCr à différentes températures

L'influence de la température sur l'évolution des capacités de fixation d'E-4G à l'équilibre, dans les conditions expérimentales utilisées, montrent clairement qu'il y a une légère diminution de la quantité adsorbée. Ainsi, dans le cas de B-C-Al, à une concentration initiale d'E-4G de 400 mg/L, les quantités d'adsorption obtenues à des températures de 30, 40, et 50°C sont respectivement 383,53 ; 383,96 et 380,68 mg/g et dans le cas de B-C-AlCr les quantités sont 384,10 ; 381,18 et 379,10 mg/g.

L'augmentation de la température semble ne pas influencer sur la quantité adsorbée de colorant c'est-à-dire que l'adsorption d'E-4G est plutôt exothermique.

Des résultats semblables ont été rapportées sur l'adsorption des colorants cationiques par la HDTMA-montmorillonite tels que : l'adsorption de violet en cristal, [259] de rouge Congo. [260] et de rouge direct 2 [261].

### V.2.7 Description des isothermes

Les modèles les plus couramment cités dans la littérature, concernant les études des phénomènes d'interaction entre les argiles et les espèces chimiques organiques ou minérales [262], sont ceux de Freundlich et de Langmuir. La validité d'un modèle théorique vis-à-vis des résultats expérimentaux est basée principalement sur le coefficient de corrélation  $R^2$ .

Le modèle de Langmuir suppose une surface d'adsorbant uniforme avec des sites d'adsorption équivalents. Tandis que le modèle de Freundlich est fondé sur l'hypothèse

d'adsorption sur une surface hétérogène comprenant plusieurs sites différents d'adsorption. Les paramètres de linéarisation des modèles de Langmuir et de Freundlich sont regroupés dans le tableau V.1.

**Tableau V.1 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir et de Freundlich.

| <b>Echantillon</b> | <b>Modèle de Langmuir</b> |       |       | <b>Modèle de Freundlich</b> |       |       |
|--------------------|---------------------------|-------|-------|-----------------------------|-------|-------|
|                    | $Q_{\max}$                | $K_L$ | $R^2$ | $K_F$                       | $1/n$ | $R^2$ |
| <b>B-C-Al</b>      | -500,0                    | 0,030 | 0,476 | 7,441                       | 1,509 | 0,937 |
| <b>B-C-AlCr</b>    | 1000                      | 0,032 | 0,874 | 20,328                      | 1,067 | 0,926 |

Malheureusement l'équation de Langmuir permet d'avoir des résultats qui ne son pas en accord avec nos données expérimentales, car il y a eu des pentes négatives et des quantités adsorbées très excessives, sans oublier que les coefficients de régression sont très loin de l'unité. Ces résultats sont insignifiants en termes d'adsorption.

La meilleure corrélation est obtenue avec le modèle de Freundlich avec des coefficients égaux à 0,937 et 0,926. Donc on constate que le modèle de Freundlich décrit mieux nos résultats, mais le problème c'est que les valeurs de  $1/n$  sont supérieures à l'unité indiquant une adsorption non favorable.

C'est pour quoi nous avons eu recours aux modèles de Dubinin–Radushkevich, de Harkins-Jura et de Temkin afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption d'E-4G.

#### **V.2.7.1 Modèles de Dubinin–Radushkevich D–R, Harkins-Jura et Temkin**

On a calculé les paramètres de linéarisation des trois modèles en appliquant leurs équations cités dans le chapitre I, les paramètres de ces modèles sont présentés dans le tableau V.2.

**Tableau V.2** : Paramètres ajustés par les trois modèles Harkins-Jura, Temkin et D-R

| Modèle       |                                      | B-C-Al  | B-C-AlCr |
|--------------|--------------------------------------|---------|----------|
| Harkins-Jura | A                                    | -       | -        |
|              | B                                    | -       | -        |
|              | R <sup>2</sup>                       | 0,885   | 0,845    |
| Temkin       | K <sub>0</sub> (L.mg <sup>-1</sup> ) | 7,336   | 3,043    |
|              | ΔQ (kJ mol <sup>-1</sup> )           | 0,00261 | 0,00515  |
|              | R <sup>2</sup>                       | 0,993   | 0,979    |
| D-R          | Q <sub>max</sub> (mg/g)              | 383,53  | 380,52   |
|              | B                                    | 137,3   | 34,28    |
|              | E (kJ/mol)                           | 0,06    | 0,121    |
|              | R <sup>2</sup>                       | 0,992   | 0,888    |

Sur l'ensemble, les coefficients de corrélation varient selon les modèles, ils sont compris entre 0,845 et 0,885 pour le modèle de Harkins Jura. Ce qui indique que ce modèle de Harkin-Jura ne s'applique pas pour l'adsorption de colorant par nos adsorbants.

L'équation de Temkin permet d'avoir une représentation satisfaisante pour ce colorant, car les coefficients de corrélation sont égaux à 0,993 et 0,979. Le modèle de Temkin qui se présente entre le modèle de Langmuir et celui de Freundlich décrit mieux nos résultats expérimentaux. Il permet aussi d'estimer la variation de l'énergie d'adsorption ΔQ découlant de la linéarisation du modèle, où on constate que cette variation est très faible. Ceci est en accord avec le modèle de D-R, où la valeur de E (0,06 kJ/mol) est inférieure à 8 kJ/mol, signifiant que l'adsorption est physique. Selon le coefficient de régression le modèle de D-R est valable uniquement dans le cas de B-C-Al.

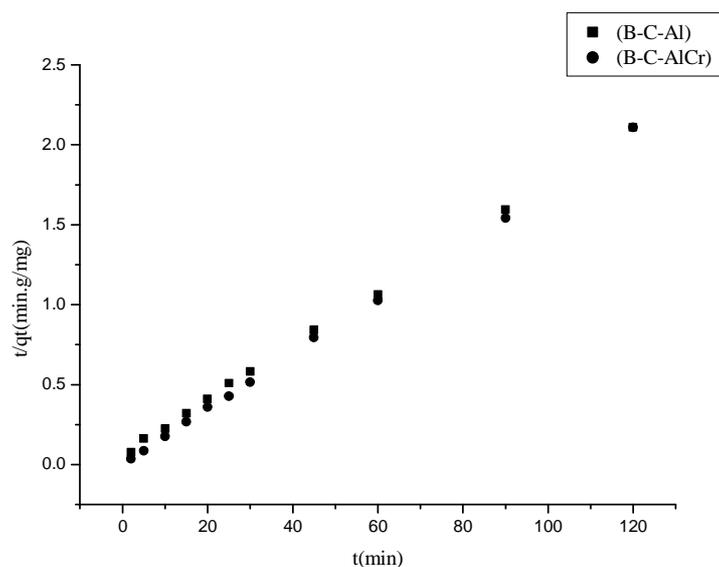
On peut conclure que l'équation de Temkin est bien placée pour définir l'adsorption d'E-4G par B-C-Al et B-C-AlCr

### V.2.8 Etude cinétique

La modélisation cinétique de l'élimination du colorant E-4G a été réalisée selon les trois modèles suivants : modèle de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intra particulaire.

A partir de la forme linéaire de l'équation du pseudo-premier ordre, on trace la courbe ln (q<sub>e</sub> - q<sub>t</sub>) en fonction du temps pour déterminer K<sub>1</sub> et q<sub>e</sub>.

La représentation linéaire de t/q<sub>t</sub>=f(t) du modèle pseudo-second ordre, nous permet d'avoir K<sub>2</sub> et q<sub>e</sub>. La courbe de linéarisation de ce modèle est donnée par la figure V.7.



**Figure. V.7:** Cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre d'E-4G par les bentonites modifiées.

L'application de la forme linéaire du modèle cinétique intra particulaire permet de tracer la courbe  $q_t = f(t)^{1/2}$ . L'applicabilité de ce modèle, suggère que la diffusion moléculaire qui gouverne la cinétique d'adsorption.

Les valeurs des paramètres des trois modèles sont représentées dans le tableau suivant:

**Tableau V.3 :** Constantes des modèles cinétiques

| Modèle               | Constante   | B-C-Al | B-C-AlCr |
|----------------------|---|--------|----------|
| Pseudo-premier-ordre | $K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )                               | 0,053  | 0,06     |
|                      | $q_e$ (mg/g)  | 26,470 | 4,568    |
|                      | $R^2$   | 0,928  | 0,921    |
| Pseudo-second-ordre  | $K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )                               | 0,004  | 2,89     |
|                      | $q_e$ (mg/g)  | 58,824 | 58,824   |
|                      | $R^2$   | 0,999  | 0,999    |
| Intra-particulaire   | $K_{\text{int}}$ ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ ) | 9,24   | 0,713    |
|                      | C   | 12,29  | 53,93    |
|                      | $R^2$   | 0,944  | 0,994    |
|                      | $q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)                                | 53,46  | 58,25    |

En comparant les différents modèles (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire), nous constatons que le modèle qui présente des coefficients de corrélation  $R^2$  proches de l'unité(0,999) et que les quantités adsorbées que expérimentales et celles calculées sont voisines, est celui du pseudo-second ordre.

On peut déduire donc que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption d'E-4G sur les bentonites pontées, ce modèle préconise que l'adsorption par interaction de charges entre l'adsorbant et l'adsorbat soit de nature chimique.

Des résultats similaires ont été obtenus pour l'adsorption de Crystal violet sur une bentonite modifiée iraquienne [263], du bleu de méthyle sur une bentonite algérienne activée [264], et le colorant diazo par une bentonite thermiquement modifiée [265].

La figure ci-dessous, présente l'évolution de quantité de colorant qt en fonction de la racine carrée du temps. On remarque l'apparition de deux étapes d'adsorption du colorant E-4G, qui peuvent être assimilées à deux droites. La courbe de linéarisation de ce modèle est montrée dans la figure V.8.

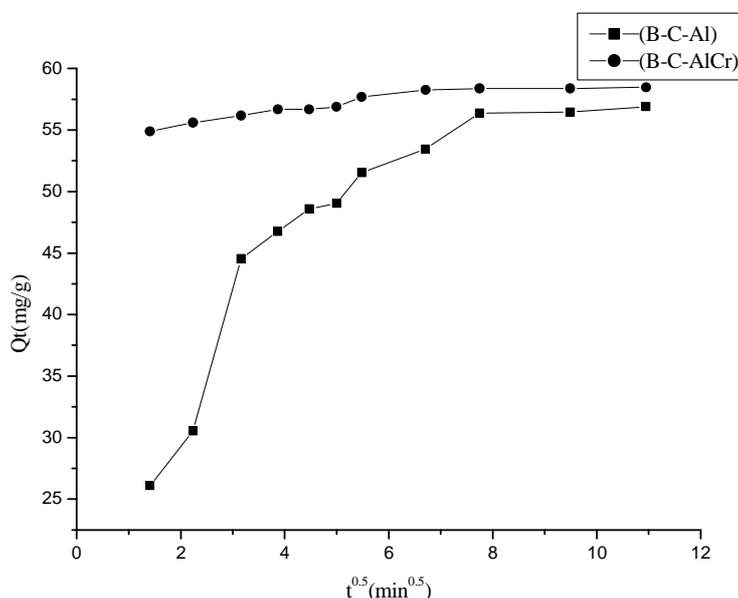
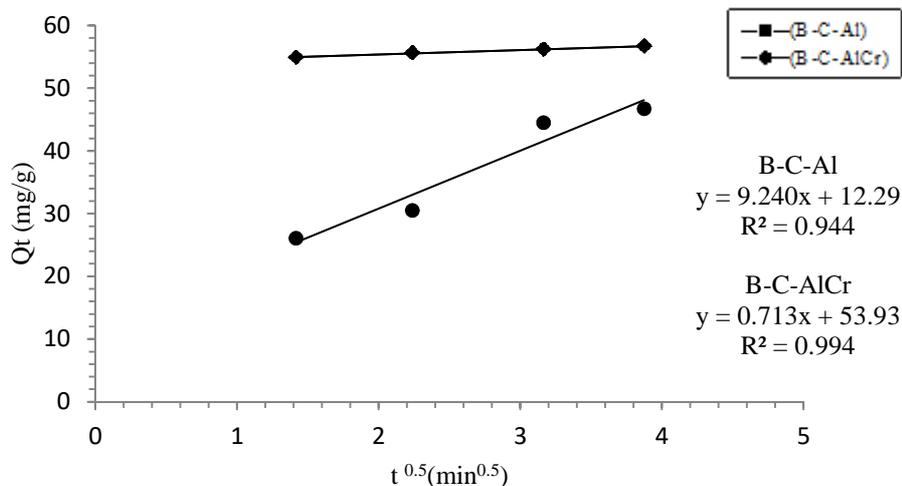


Figure V.8 : Cinétique de la diffusion intra-particulaire d'E-4G

L'allure de la courbe présentée sur la figure V.8 montre que pour un temps de contact de 45 min, les courbes sont linéaires et ne passent pas par l'origine, ce qui implique que la diffusion intra-particulaire participe au processus d'adsorption d'E-4G, mais qu'elle n'est pas l'étape limitante dans ce cas.



**Figure V.9 :** Linéarisation de la cinétique de diffusion intra-particulaire

D'après la figure V.8, on remarque l'apparition de deux phases: la première est linéaire et la deuxième est sous forme de plateau. On note aussi l'absence de la partie concave du modèle appliqué, ceci est peut être due à la rapidité de l'adsorption à la surface externe du solide [253]. Ces deux phases indiquent que le processus d'adsorption se déroule en surface et à l'intérieur du solide.

La partie linéaire est attribuée à une diffusion intra particule. Cette étape commence à 5 min jusqu'à 30 min du processus. Finalement le plateau indique un équilibre, qui commence après 35 min. On peut dire que le colorant E-4G est lentement transporté par le phénomène de diffusion intra particulaire dans les pores du solide et enfin, il est retenu à l'intérieur des micropores.

### V.2.9 Etude thermodynamique

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique [266], l'étude thermodynamique est représentée par le tracé de  $\ln k_d$  en fonction de  $1/T$ . Ce tracé nous permet de déterminer l'enthalpie libre  $\Delta H$  ainsi que l'entropie  $\Delta S$ . La variation de l'énergie libre de Gibbs d'adsorption ( $\Delta G$ ) est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{V.2})$$

La variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et d'entropie ( $\Delta S$ ), peut être obtenue respectivement à partir de la pente et l'interception de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (\text{V.3})$$

L'équation d'Eyring est donnée par [254] :

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \quad (\text{V.4})$$

Le tracé des droites  $\ln k_d = f(1/T)$  permet d'obtenir les valeurs de  $\Delta H$  (pente de la droite) et de  $\Delta S$  (ordonnée à l'origine). Les tableaux V.4, V.5 présentent les valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption de colorant par les bentonites pontées.

**Tableau V.4** : Paramètre de linéarisation du coefficient de distribution.

| Matériau        | C <sub>0</sub> (ppm) | Equation           | R <sup>2</sup> |
|-----------------|----------------------|--------------------|----------------|
| <b>B-C-Al</b>   | 100                  | y = 841,0x - 0,324 | 0,992          |
|                 | 150                  | y = 978,4x - 0,475 | 0,967          |
|                 | 200                  | y = 632,5x + 0,847 | 0,997          |
|                 | 300                  | y = 1319x - 1,159  | 0,966          |
|                 | 400                  | y = 837,3x + 0,421 | 0,629          |
| <b>B-C-AlCr</b> | 100                  | y = 2328x - 4,148  | 0,999          |
|                 | 150                  | y = 1741x - 2,390  | 0,997          |
|                 | 200                  | y = 1543.x - 1,624 | 0,981          |
|                 | 300                  | y = 919,1x + 0,221 | 0,996          |
|                 | 400                  | y = 1433x - 1,555  | 0,982          |

Les résultats présentés dans ce tableau concernant l'adsorption d'E-4G par les adsorbants permettent de dire que, les coefficients de corrélation sont très élevés, s'approchent de l'unité. Cependant, l'adsorption d'E-4G par les bentonites pontées, obéit à la loi de la constante de distribution à condition de travailler avec des concentrations initiales élevées. Les grandeurs thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau V.5 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption E-4G par nos matériaux.

| Matériau        | C <sub>0</sub><br>(ppm) | - ΔH<br>(kJ.mol <sup>-1</sup> ) | ΔS<br>(J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | ΔG<br>(kJ.mol <sup>-1</sup> ) |       |       |
|-----------------|-------------------------|---------------------------------|---|-------------------------------|-------|-------|
|                 |                         |                                 |   | 303K                          | 313K  | 323K  |
| <b>B-C-Al</b>   | 100                     | 6,99                            | -2,69   | -6,17                         | -6,15 | -6,12 |
|                 | 150                     | 8,13                            | -3,95   | -6,93                         | -6,90 | -6,86 |
|                 | 200                     | 5,26                            | 7,04  | -7,39                         | -7,46 | -7,53 |
|                 | 300                     | 10,96                           | -9,63   | -8,04                         | -7,95 | -7,85 |
|                 | 400                     | 6,96                            | 3,50  | -8,02                         | -8,05 | -8,09 |
| <b>B-C-AlCr</b> | 100                     | 19,35                           | -34,47  | -8,90                         | -8,56 | -8,21 |
|                 | 150                     | 14,47                           | -19,86  | -8,45                         | -8,25 | -8,05 |
|                 | 200                     | 12,82                           | -13,50  | -8,73                         | -8,60 | -8,46 |
|                 | 300                     | 7,64                            | 1,84  | -8,19                         | -8,21 | -8,23 |
|                 | 400                     | 11,91                           | -12,92  | -7,99                         | -7,86 | -7,73 |

D'après le tableau V.5, les valeurs négatives de ΔH confirment que l'adsorption du E-4G par les matériaux B-C-Al et B-C-AlCr est un processus exothermique. Par contre les valeurs faibles de cette chaleur (5,26-19,35kJ/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique [255].

Le signe négatif des valeurs d'entropie, à quelques exceptions, nous renseigne sur le désordre des molécules de colorant qui se situe dans ces cas principalement au niveau de la phase liquide ou aqueuse avant d'atteindre l'interface solide/liquide. Les molécules E-4G se précipitent dès les premières minutes pour accéder aux sites des solides, ce qui crée le désordre, qui diminuera le long du trajet vers la surface du matériau.

Les grandeurs de l'énergie libre de Gibbs sont négatives, ceci montre que le processus d'adsorption de l'E-4G par nos adsorbants est spontané, mais malheureusement le degré de spontanéité diminue avec l'accroissement de la température [256]. Ce qui revient à dire que la température ambiante est la meilleure température du milieu pour récupérer E-4G de la phase aqueuse.

Des résultats similaires ont été trouvés lors de l'adsorption d'un colorant diazo par la bentonite [267] et les colorants acides par la bentonite et le kaolin [268], ainsi que l'adsorption de Rouge bémacide et Bleu bémacide par la bentonite [37].

### V.3. CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons synthétisé deux matrices organo-inorgano-argileuses, matériaux à base de la bentonite, de polycations (l'aluminium et le chrome) et le

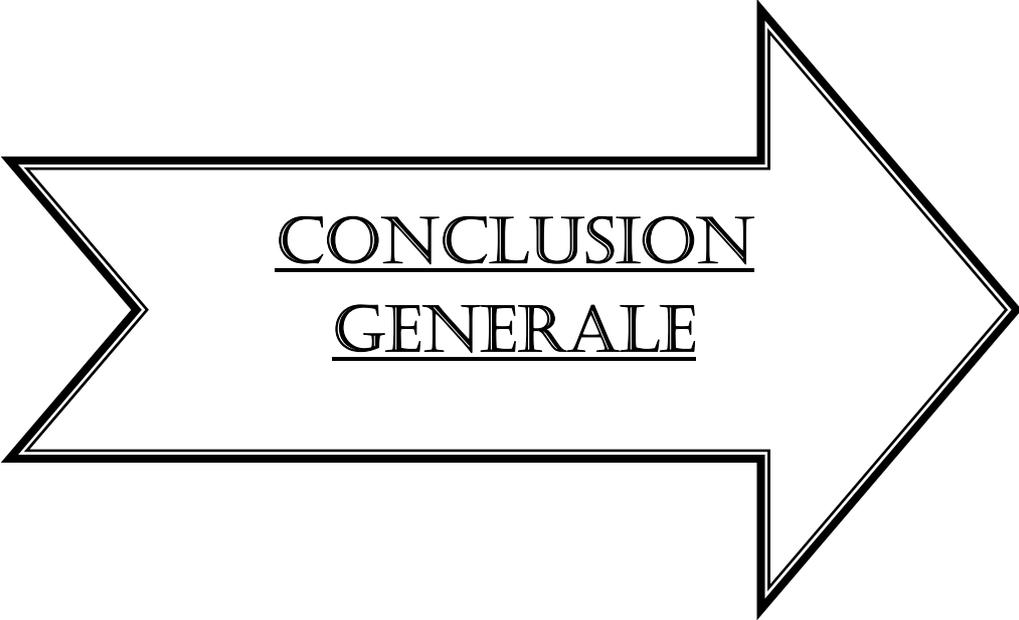
cetyltriméthylammonium bromure (CTAB). Ces adsorbants désignés par B-C-Al et B-C-AlCr ont fait l'objet d'élimination du colorant E-4G en phase aqueuse.

Il s'avère d'après les résultats obtenus, que le pH et la concentration initiale du colorant en solution sont des facteurs déterminants pour le degré d'adsorption d'E-4G. Quand la concentration initiale du colorant passe de 100 à 400 mg/L, la quantité adsorbée E-4G augmente respectivement de 93,96 à 385,25 mg/g et de 95,32 à 366,89 mg/g par rapport aux matériaux B-C-Al et B-C-AlCr à pH compris entre 1-2. Le taux de rétention du colorant par nos adsorbants varie entre 91 à 95%, selon les concentrations initiales.

Les cinétiques d'adsorption du polluant par la bentonite modifiée montrent que ces supports sont de bons adsorbants en solution aqueuse. Car l'adsorption s'est effectuée de manière rapide (temps d'équilibre est de 35 min), et la vitesse d'adsorption s'avère suivre une loi cinétique d'ordre 2. Le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du colorant, de même les quantités adsorbées calculées sont très proches que les quantités adsorbées expérimentales.

Les résultats obtenus permettent de conclure que l'adsorption d'E-4G obéit seulement aux modèles de Freundlich et de Temkin. Qui considèrent que l'état de surface des adsorbants est hétérogène avec possibilité d'avoir une adsorption en multicouches. L'énergie d'adsorption calculée par l'équation de Temkin s'est avérée faible.

L'étude thermodynamique nous a permis de constater que le processus d'adsorption est spontané, exothermique et de nature physique.



CONCLUSION  
GENERALE

## CONCLUSION GENERALE

Cette présente étude avait pour objectif principal le mode de préparation et l'application des bentonites pontées dans l'adsorption de certains micropolluants organiques comme les colorants susceptibles d'être présents dans les eaux. Elle nous a permis de dégager quelques conclusions quant à l'importance des argiles à piliers et de montrer les domaines où ces dernières peuvent s'appliquer.

Les conclusions tirées de ce travail nous permettent de confirmer ce qui suit:

La bentonite brute, qui provient de Mostaganem, renferme une fraction argileuse composée de montmorillonite, de kaolinite et de l'illite, quant aux impuretés qui sont formées par le quartz la calcite et la dolomie, devraient être éliminées pour obtenir une bentonite purifiée.

Il était possible de synthétiser, à partir d'une bentonite naturelle, plusieurs classes d'adsorbants. Les complexes inorgano-bentonites (B-Al, B-Fe, B-Cr, B-AlFe et B-AlCr) qui sont obtenus à partir de la bentonite mixée avec des solutions de polycations d'aluminium, de fer et de chrome. Les complexes organo-inorgano-bentonites (B-C-Al et B-C-AlCr) sont constitués de la bentonite purifiée additionnée à un mélange de cetyltriméthylammonium et de la solution d' $Al_{13}$ .

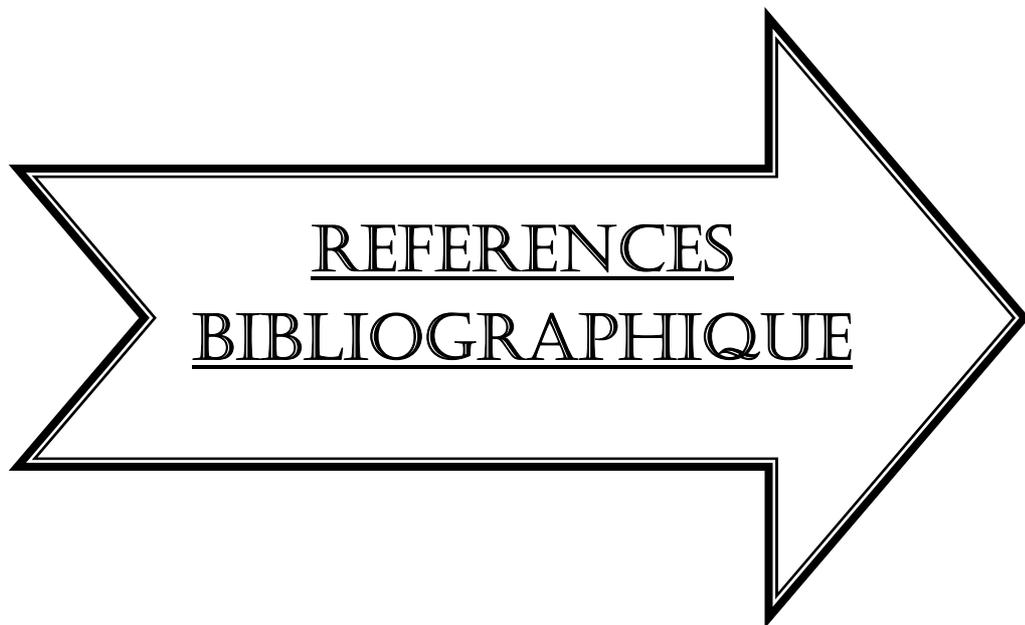
Après purification et selon un mode d'emploi adéquat nous avons préparé des bentonites à piliers avec de grands espacements basaux variant respectivement de 12,7 ; 15,5 à 16,2 Å pour B-N, B-AlFe et B-AlCr. Les solides B-C-Al et B-C-AlCr développent des distances basales encore plus importantes égales respectivement à 18,5 et 17,6 Å. L'analyse texturale par la méthode analytique nous a confirmé la création d'un réseau microporeux très dense et des surfaces spécifiques très élevées (77,4 - 173,4  $m^2/g$ ) par rapport à la bentonite naturelle ( $S_{BET} = 59,02 m^2/g$ ), provoquée par l'intercalation de piliers organiques et minéraux. La mesure de l'échange cationique a montré que la CEC augmente progressivement en fonction des intercalants allant respectivement de 89,92 à 113,28 (meq/100g) pour B-Fe, et B-Al-Cr. les valeurs de CEC des matériaux B-C-Al et B-C-AlCr sont respectivement 131,12 et 137,6 (meq/100g).

Les données de l'expérience d'adsorption d'E-4G par la bentonite modifiée ont révélées que les isothermes d'adsorption sont de type S, d'après la classification de Giles et al. Cependant, l'adsorption de ce colorant est une adsorption coopérative et que les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. La capacité maximale d'adsorption trouvée est de 67,39 mg/g pour le solide B-AlCr et elle est égale à 385 mg/g pour B-C-Al avec un pourcentage de rétention égale à 96%.

La modélisation du phénomène d'adsorption selon les deux modèles classiques, Langmuir et Freundlich a été étudiée. En se basant sur les coefficients de corrélation  $R^2$  relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption, nous avons remarqué que le processus d'adsorption du colorant sur les adsorbants étudiés suit le modèle de Freundlich. La représentativité de ce modèle pourrait s'expliquer par le fait que la surface de ces solides soit hétérogène, donc il y a une adsorption multicouche avec interaction entre les molécules adsorbées. D'après le modèle de Temkin qui est un modèle mathématiques qui prend en considération les propriétés de surface de matériau, décrivent de façon convenable les isothermes d'adsorption du colorant par nos matériaux organo-inorgano-bent. L'énergie moyenne d'adsorption calculée par le modèle de D-R est inférieure à  $8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ce qui indique que la physisorption est majoritaire et la plus dominante pour l'adsorption d'E-4G par les bentonites modifiés.

A partir des régressions linéaires des testes de la cinétique de rétention (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion), l'adsorption du colorant par nos supports est beaucoup mieux représentée par une cinétique de pseudo-deuxième ordre et cela apparait clairement sur les valeurs de corrélation  $R^2$  (0,999) ainsi que cette cinétique est contrôlée par un phénomène de diffusion. Le processus d'adsorption est très rapide, la quantité adsorbée augmente avec le temps et l'équilibre est atteint au bout de 35 min à environ 45 min pour l'ensemble de nos matériaux.

L'étude thermodynamique effectuée sur les matériaux étudiés, nous a permis de constater que le processus d'adsorption est spontané sur l'ensemble, il peut être endothermique (cas B-Fe) où exothermique (cas B-AlCr, B-C-Al de et B-C-AlCr) mais les chaleurs d'adsorption sont toutes faibles correspondent à une physisorption. Selon les valeurs de l'entropie, pour les adsorbants inorgano-bent, le désordre qui accompagne l'adsorption se situe au niveau de l'interface solide /solution, tandis que concernant les adsorbants organo-inorgano-bent le désordre des molécules de colorant s'est manifesté dans la solution avant d'atteindre la surface des solides. L'enthalpie libre (énergie de Gibbs) étant négative ce qui affirme la spontanéité du processus d'adsorption. La spontanéité de la réaction augmente en fonction de la température dans le cas de la bentonite insérée par les polycations, par contre elle diminue dans les cas de B-C-Al et de B-C-ACr.



REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. Bouna, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par  $\text{TiO}_2$  en vue de l'élimination par photo catalyse de micropolluants Organiques des milieux aqueux, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse- France (2012).
- [2] B. Sengupta, S. Mathurkumar, A. Bhakhar and R. Sengupta, *Hydrometallurgy*, 89, (3-4), 311-318 (2007).
- [3] M. Karthik, N. Dafale, P. Pathe, T. Nandy, Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3), 721-730 (2008).
- [4] O. Lafont, De l'apprentissage au Prix Nobel : le fabuleux destin d'Henri Moissan ; *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 66 (1), 28-33 (2008).
- [5] F. Testard, L. Berthon and A. Thomas, *Comptes Rendus Chimie*, 10 (10-11), 1034-1041 (2007).
- [6] A. Thekkedath, W. M. Naceur, K. Kecili, M.D. Sbai, A. Elana, L. Auret, H. Suty, C. Machinal, *Comptes Rendus Chimie*, 10 (9), 803-812 (2007).
- [7] M.C.P.A. Moura, Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies.
- [8] H. Zoughuir, H. Khalef, O. Bouras, N. Chenouf, D. Belkaiss, Traitement des eaux résiduaires colorées de l'unité de Soitex de Boufarik par adsorption sur argiles modifiées, *Proceeding de la 3ème conférence Maghrébine de Génie des Procédés*, Tome 3, 296-299 (1998).
- [9] M. Elkassimi, D. Meziane, S. Abouarnadasse, H. Azizi, Elimination des colorants de l'industrie de textile par le charbon de bois, *Proceeding de la 2ème Conférence Maghrébine de Génie des Procédés*, 555-558 (1998).
- [10] O. Tobbi, Adsorption de certains micropolluants sur la montmorillonite de l'Ouest Algérien sodique intercalée, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar–Annaba, (2015).
- [11] Futura- sciences. Le magazine de l'innovation, de la science et de la découverte. Mercredi 21 octobre (2009).
- [12] Velde, *Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment*. Springer, (1995).
- [13] Chamley, *Clay sedimentology*, Springer-Verlag (1989).
- [14] A. Meunier, *clays*, Geoscience, édition scientifique GB. Collaboration avec Société Géologique, France (2003).

- [15] G. Agricola. De Natura Fossilium, (1546).
- [16] S. Guggenheim, R.T. Martin, Clay's, clay. Miner, 43-255 (1995).
- [17] S.W. Bailey, Clays, Clay Miner, 28-73 (1980).
- [18] White, Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource. Blackwell (1999).
- [19] Weaver, Clay, muds, and shale. Developments in sediment logy 44, Elsevier (1989).
- [20] Eslinger and Peaver, Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. Society. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [21] Moore and Reynolds, 1989. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press Tucker Techniques (1991).
- [22] N. Jozja, Thèse de Doctorat Université Orléans (2003).
- [23] O. M'bodj, N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin, Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha, Journal Colloid Interface Science, 273, 675-684 (2004).
- [24] G. Sposito, D. Grasso. Surfactant Science Series, 85, 207-249 (1999).
- [25] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T.Z. Obretenov et A. Gaid. Physicochemical and structural characteristic of some bentonitic clay for north-western Algeria. Analysis, 16, 292 -299 (1988).
- [26] Ch. Bardon, M.T. Bieber, L. Cuies, C. Jacquine et A. Nectowm. Revue de l'institut français du pétrole (I.F.P) (1983).
- [27] R. Clavetr, Hydratation de la montmorillnite et diffusion des cations compensateurs. I. Saturation par des cations monovalents, Ann. Agnon, 24, 77-133 (1973).
- [28] I. Lipatov, Colloid Chemistry of Polymers, Amsterdam, Elsevier, 450 (1988).
- [29] H. Viallis-Terrisse, A. Nonat, J. Claude Petit, Zeta- Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations, Journal of Colloid and Interface Science, 244, 58-65 (2001).
- [30] T. Pham, Thèse de Doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées (2008).
- [31] G. Didier, Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France (1972).
- [32] A. Besq Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers France (2000).

- [33] B. Benguella, Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen-Algérie (2009).
- [34] E. Assaad, Mémoire de la maîtrise en chimie, Université Du Québec, Montréal (2006).
- [35] M. Dumont, Les argiles. Ressources naturelles Canada. {En ligne} [http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/c1aY\\_f.pdf/](http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/c1aY_f.pdf/) (2003).
- [36] M. Deribere, A. ESME, La Bentonite / Les argiles colloïdales et leurs emplois. Edition Dunod, France (1941).
- [37] F. Bouazza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Thèse de Magistère, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 9-11 (2012).
- [38] S. Achour, L. Youcef, Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 02, Université de Biskra (2003).
- [39] F.AL Mardini, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 80 (2006).
- [40] F. Ayari, E. Srasraet, M. Trabelsi-Ayadi, Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée, Journal Physical, IV France 122, Hammam-Lif, Tunisie (2004).
- [41] S. Drouin, Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique pétrolières, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, 27 (2007).
- [42] F. Azzouz, Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen, Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, 12-14 (2006).
- [43] S. Touati, Thèse de Magister, Université d'Oran (2005).
- [44] Véronique Lenoble, Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Thèse de Doctorat, université de Limoges (2003).
- [45] J. Pan, Ch. W. Sh. Guo, J. Li, Z. Yang, Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol, Catalysis Communications, 9, 176-181 (2008).
- [46] S. Khirani, Procèdes hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2007).

- [47] R.M. Barrer, D.M. Macleod - Truns. Faraday Society, 51, 1290 (1955).
- [48] M.M. Mortland, S. Shaobai, S. A. Boyd- Clay's organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols. Clays Clay Miner, 34, 581-585 (1986).
- [49] B.M. Choudary, A. D. Prasad, V. Bhuma, S. Swapna - Chromium pillared clay as a catalyst for benzylic oxidation and oxidative de protection of benzyl ethers and benzyl amines: a simple and convenient procedure, Journal Organic Chemistry, 57, 5841-5844 (1992).
- [50] K. Sapag, S. Mendioroz - Physicochemical and Engineering Aspects, Colloids and Surfaces, 187-188,141-149 (2001).
- [51] J.T. Klopogge, R. Evans, L. Hickey, R.L. Frost - Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). Applied Clay Science, 20, 157-163 (2002).
- [52] A. Gil, M.A. Vicente, Microporous and Mesoporous Materials, 34, 115-125 (2000).
- [53] M. Sychev, T. Shubina, M. Rozwadowski, A.P.B. Sommen, V.H.J. DE Beer, R.A. Van Santen Micropor Mesopor Mater, 37, 187-200 (2000).
- [54] S. Balci, E. Gokcay, Mater Chemistry and Physical, 76, 46-51 (2002).
- [55] G. Fetter, D. Tichit, L.C. Menorval, F. Figueras, Applied Catalysis A: General, 126, 165-176 (1995).
- [56] S. Lahodny, H. Khalaf - Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays. Applied Catalysis Science, 8, 405-415 (1994).
- [57] G. W. Brindley, R. E. Preparation and properties of some hydroxyaluminum beidellite, Clays Minerals Samples, 12, 229-237 (1977).
- [58] N. Lahav, U. Shani, J. Shabtai Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy- aluminum montmorillonite, Clays Clay Minerals, 26, 107-115 (1978).
- [59] J. Shabtai - US Patent, 4, 238-364 (1980).
- [60] R.A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, Pillared Clays and pillared, layered solids. IUPAC, Pure Applied Chemistry, 71 ,2367-2371 (1999).
- [61] S. Sahnoun, Synthèses, caractérisations et applications des argiles Organophiles, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif (2011).
- [62] <http://www.dotapea.com/>, excellent site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations.

- [63] A. Welham, The theory of dyeing (and the secret of life), *Journal Society Dyers Colour*, 116, 140-143 (2000).
- [64] H. Zollinger, *Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH (1987).
- [65] P. Cooper, *Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists*, Oxford: Aden Press (1995).
- [66] M. Benathmane, Contribution à l'Etude de Substances Tinctoriales : cas d'Azo composés Chromogènes, 07 (2005).
- [67] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique (1999).
- [68] R. Perrin, S.J. pierre, *Chimie Industrielle 2eme Edition* (1999).
- [69] F.P. Vandeseer, Anaerobic azo dye reduction, Thèse de Doctorat, Wageningen University, the Netherlands (2002).
- [70] A. Zille Laccase Reactions for Textile Applications. Thèse de Doctorat, University do Minho Escola of Engenharia (2005).
- [71] E. Bizani, I. Fytianos, K. Poullos, V. Tsiridis, Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *Hazardous Materials*, 136, 85–94 (2006).
- [72] J. Belegald, Les colorants industriels, *Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris*. Editions techniques, 05 (1987).
- [73] M. Dore, *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Edition Paris (1989).
- [74] G. Simont, *Guide des techniques de l'ennoblissement textile*. Chapitre 11, Edition Industries Textile, (1982).
- [75] J. Griffiths. Developments in the light absorption properties of dyes–color and photochemical reaction. In: *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*. Society of Chemistry Industry, Oxford, 1-30 (1984).
- [76] S. Patai, *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, 1978, Ed, Wiley, New York, chapitres 8, 11 et 14; H. Saunders and R.L.M. Allen, *Aromatic diazo Compounds*, 1985, 3rd Ed, Edward Arnold, London. 13]. H. Zollinger, *Azo and Diazo Chemistry*, 1961, Wiley Interface Science, New York.
- [77] E. Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée, Electro-Fenton, Application à la

- minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat de l'Université de Marne-la-Vallée (2004).
- [78] R. Perrin, J.P. Scharef. Chimie industrielle. Tome 2. Edition Masson Paris (1995).
- [79] Depa (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes (2000).
- [80] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. photochemical. A. Photobiol: chemistry, 140, 87-92 (2001).
- [81] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc, 31 (2), 125-130 (2001).
- [82] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol Revue, 43, 109-142 (1991).
- [83] N. Rosenberg, X. Rousselin. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, 34, 111-114 (1988).
- [84] T.R. Wallace, Biological Treatment of Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds. Thèse de Magister de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).
- [85] A.B. Dos Santos. Reactive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge. Thèse de Doctorat, Wageningen University (Pay-Bas) (2005).
- [86] A. Anliker. Ecotoxicology of dyestuffs – A joint effort by industry. Ecotoxicology Environ Safety, 3, 59-74 (1979).
- [87] K.T. Chung, G.E. Fulk, A.W. Andrew, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, Applied Environment Microbial, 42, 641-648 (1981).
- [88] L'industrie au Regard de l'environnement. Site électronique : <http://www.nord-pas-de-calais.drire.gouv.fr/environnement/ire/Introduction.pdf> (2005).
- [89] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3 (1998).
- [90] Taylor et Jacobs (1996).
- [91] M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, Environ Technology, 15, 917-929 (1994).
- [92] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, for the south African, Water Research Commission, 1 (2000).
- [93] P. C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Journal Chemistry Technology Biotechnology, 72, 289-302 (1998).
- [94] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, Journal Hazard, Mat, 98, 91-106 (2003).

- [95] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, *Dyes Pigments*, 36, 313-322 (1998).
- [96] K. Ravikumar, B. Deebika, K. Balu, Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis, *Journal Hazard Mater*, 122, 75–83 (2005).
- [97] K. Ravikumar, K. Pakshirajan, T. Swaminathan, K. Balu, Optimization of batch Process parameter using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent. *Chemical Engineering, Journal*, 105, 131–138 (2005).
- [98] V.K. Gupta, I. Ali, D. Mohan, Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye(basic red) using glow-cost adsorbents, *Journal Colloid Interface Science*, 265, 257–264 (2003).
- [99] A. Mittal, L. Kurup Krishnan, V.K. Gupta, Use of waste materials-bot to mash and de-oiled soya, as potential adsorbents for the removal of amaranth from aqueous solutions. *Journal Hazard Mater*, 117, 171– 178 (2005).
- [100] A. Mittal, Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazard ous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater, *Journal Hazard Mater*, 128, 233–239 (2006).
- [101] K.G. Bhattacharyya, A. Sharma, Azadirachtaindicaleaf powder as an effective iosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo red solutions, *Journal Environ Manage*, 71, 217–229 (2004).
- [102] A.S. Ozcan, B. Erdem, A. Ozcan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na– bentonite and DTMA–bentonite, *Journal Colloid Interface Science*, 280, 44–54 (2004).
- [103] A.S. Ozcan, S. Tetik, A. Ozcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto sepiolite. *Sep. Science Technology*, 39, 301–320 (2004).
- [104] A. Ozcan, E.M. Oncu, A.S. Ozcan, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloids Surf. A: Physicochemical Engineering Aspects*, 277, 90–97 (2006).
- [105] A. Ozcan, E.M. Oncu, A.S. Ozcan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA sepiolite, *Journal Hazard Mater*, 129, 244–252 (2006).
- [106] B. Armagan, M. Turan, M.S. Celik, Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite, *Desalination*, 170, 33–39 (2004).

- [107] S. Wang, H. Li, L. Xu, Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from waste water, *Journal Colloid Interface Science*, 295, 71–78 (2006).
- [108] H. Zouighir, O. Bouras, H. Khalaf, Impact des colorants anionique du rejet de l'unité de textile Soitex– Boufarik sur l'eau et l'environnement. 2eme colloque national Climat Environnement, 24–25 Décembre, Oran, Algérie (1995).
- [109] C-C. Wang, L-C. Juang, T-C. Hsu, C-K. Lee, J-F. Lee, F-C. Huang, Adsorption of basic dyes onto montmorillonite, *Journal Colloid Interface Science*, 273, 80–86 (2004).
- [110] R. Wibulswas, Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. *Sep. Purif. Technology*, 39, 3–12 (2004).
- [111] T. Polubesova, M. Epstein, S. Yariv, I. Lapidés, S. Nir, Adsorption of alizarinate-micelle complexes on Na montmorillonite. *Applied Clay Science*, 24, 177–183 (2004).
- [112] A. Czimerová, J. Bujdak, A. Gaplovsky, The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion, *Colloids Surf. A: Physicochem Engineering Aspects*, 243, 89–96 (2004).
- [113] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, Adsorption of acid dye onto organo-bentonite. *Journal Hazard Mater*, 128, 138–144 (2006).
- [114] J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, J. photochemical, *Photobiol. A: chemistry*. 141 47-56 (1995).
- [115] M.E. Losi, C. Amrhein, W.T. Frankenberger, Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate- contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils, *Journal Environnement Gual*, (23), 141- 1150 (1994).
- [116] R.W. Puls, D. A. Clark, C.J. Paul, J. Vardy, Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water, *Journal of Soil Contamination*, (3), 2, 203-224 (1994).
- [117] B.M. Weckhuysen, C.P. Wachs, R.A. Schoonheydt, Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides, *Chemistry Revue*, 96, 3327-3349 (1996).
- [118] Commission de la prévention et de la lutte contre la pollution, Industrie de tannage du cuir. Conseil national de l'environnement. Ministère de l'environnement.
- [119] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water Treatment principals and designs, Edition. J. Wiley & Sons, New York (1985).
- [120] W.J. JR. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, *Water Research*, 25, 499-528 (1991).

- [121] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agronomie* 31, 385-427 (1980).
- [122] M.A. Ferro-Garcia, *Journal Rivera-Utrilla*, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir*, 14, 1880-1886 (1998).
- [123] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agronomie*, 31, 33-62 (1980).
- [124] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire. Schoonheydt R
- [125] S. Caillers, S. Henin ET M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Tomes I, 2<sup>ème</sup> édition Masson et Cie (1982).
- [126] C.H. Giles, D. Smith, *Journal Colloid Interface Science*, 47, 755-765 (1974).
- [127] T. Norseth, *The coarcinogenicity of chromium*, *Environmental Health Perspectives*, 40, 121- 130 (1981).
- [128] A. Ramesh, D.J. Lei, J.W. Wong, *Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes wastewater with low cost adsorbents*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 588-592 (2005).
- [129] J. Huang, Y. Liu, Q. Jin, X. Wang, J. Yang, *Adsorption of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified Attapulgitte clay*, *Journal of Hazardous Materials*, 541-548 (2007).
- [130] M. L. Zhou, G. Martin, S. Taha , F. Santanna, *Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase on to activated carbon*, *Water Research*, 32, 1109-1118 (1998).
- [131] S. Ijvic, M. Smiciklas, I. Plecas, I. Mitric, *The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties on to retention of Cu<sup>2+</sup> ions*, *Chemical Engineering Journal*, 148, 80–88 (2009).
- [132] G. Limousin, J-P. gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa, *Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement*, *Applied Geochemistry*, 22, 294-275 (2007).
- [133] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, *Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters*, *Hazardous Materials*, 147, 381-394 (2007).
- [134] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, *The equation of the characteristic curve of activated charcoal*, *Dokl.Akad. Nauk Sssr*, 55: 327-329, 19

- [135] M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 77–85 (2007).
- [136] N.R. Axtell, S.P.K. Sternberg, K. Claussen, Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*, *Bioresour Technology*, 89, 41–48 (2003).
- [137] F. Maather, R. Sawalha, J. Peralta-Videa, J. Romero-González, M. Duarte-Gardea, L. J. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *Journal Chemistry. Thermodynamics*, 39, 488–492 (2007).
- [138] W.D. Harkins, E.J. Jura, The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and The Existence of Two Condensed Phases in Films on Solids, *Journal Chemistry Physical*, 12, 112-113 (1944).
- [139] M .J. Temkin, V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir isotherms, *Acta physiochemical USSR*, 12, 217-225 (1940).
- [140] G. McIntyre, J.J. Rodrigues, E.L. Thackston. D.J. Wilon, Inexpensive heavy metal removal by foam flotation, *Journal Water Pollution Control Federation*, 55, 1144 – 1149 (1983).
- [141] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, I.D. Mall, B. Prasad, I.M. Mishra, Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104 (2006).
- [142] C. W. Hansen, G. Furrer et R. Schulin, Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites, *Environ Science Technology*, 39, 4606-4613 (2005).
- [143] G. Mckay, Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith, *Adsorption*, 4, 361-372 (1998).
- [144] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption decolorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France (2011).
- [145] D. Cook, G. Newcombe, P. Sztajn bok, The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research*, 35 (5), 1325-1333 (2001).
- [146] R. Calvet, Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole (2003).

- [147] S. Lagergren, K. Sven Vetenskapsakad Handl, 24, 1 (1898).
- [148] S. Hoy, G. Mckay, A Two-Stage Batch Sorption Optimized Design for Dye Removal to Minimize Contact Time, *Process Safety Environment Protection*, 76, 313 (1998).
- [149] C.C. Travis, E.L. Etnier, A survey of sorption relationships for reactive solutes. *Journal of Environmental Quality*, 10, 3-17 (1981).
- [150] J.R. Sanders, S.P. McGrath and T.M. Adams, Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH, *Journal. Science Food Agr*, 37, 961-968 (1986).
- [151] S. Y. Elovich and O. G Larionov, Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, 2, 209 (1962).
- [152] S.H. Chien, W.R. Clayton, *Soil Science Society American Journal*, 44 265–268 (1980).
- [153] A. Lopez, A. Iguaz, A. Esnoz and P. Virseda, Thin Layer Drying Behaviour of Vegetable Wastes From Wholesale Market, *Drying Technology*, 18, 995-1006 (2000).
- [154] W.J. Weber, B.M. vanvielt, *Ann. Arbor. Science Publishing, Ann. Arbor*, 1, 15 (1980).
- [155] K. Urano, H. Tachikawa, *Industry Engineering Chemistry Reserch*, 30, 762 (1991).
- [156] S. Mechaels, Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange, *Engineering and process development*, 44, 1922-1929 (1952).
- [157] M.M. Boureghda, Valorisation d'un déchet alimentaire: le marc de café, transformé en charbon actif. Etude de son comportement dynamique lors de l'adsorption des colorants textiles, Thèse de Magister, Université M'Hamed Bougara (2001).
- [158] A. Chakir, J. Bessiere, K. El Kacemi, B. Marouf, A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite *Journal of Hazardous Materials*, 95, 29-46 (2002).
- [159] D. Garmia, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif-1-Algérie (2014).
- [160] N. Jozja, P. Baillif, J. S. Touray, C. H. Pons, F. Muller, C. Burgevin, Impacts multi échelle d'un échange (Mg, Ca) –Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Géoscience*, 335, 729-736 (2003).
- [161] T. Chouchane, S. Chouchane and A. Boukari, Elimination du manganèse en solution par le kaolin, Etude cinétique et thermodynamique, *Revue des Energies Renouvelables*, 16, 313 – 335 (2013).

- [162] J. Sei, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, H. Quiquampoix et S. Straunton, *Clays and Clay Minerals*, 50, 212 (2002).
- [163] N. S. Soro, P. Blanchart, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J.M. Jumas, et J. P. Bonnet. *Journal of American Ceramic Society*, 86, 129 (2003).
- [164] J.P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Edition Dunod (1989).
- [165] A. Bouchet, S. Sammartino, *Caractérisation minéralogique de 6 échantillons de minéraux du commerce. Rapport d'analyse ERM 02-173 AB 273* (2002).
- [166] G.W. Brindley, G. Brown, *Crystal structures of Clay Minerals and Their Identification Mineralogical Society Monograph NO.5*. Mineralogical Society, Londo (1980).
- [167] F. Gomri, *Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols*, Université de Ferhat Abbas Sétif (2010).
- [168] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1064-1070 (2006).
- [169] N.W. Thomas, *The Physics of selecting ball clays*, *Ceramic Forum International/ Ber. DKG*, 85, 29-40 (2008).
- [170] R. Issadi, *Thèse de Doctorat*, Alger (2001).
- [171] M.A. Vicente-Rodriguez, M. Suarez, M. A. Banares-Munoz, J.D. Lopez-Gonzalez, *Comparative study of removal of octahedral cation and structural modification during acid treatment of several silicates*, *Spectrochim. Acta Part A* 52, 1685-1694 (1996).
- [172] H. Zaghouane. Boudiaf, *Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques*, *Thèse de Doctorat*, Université de Ferhat Abbas Sétif (2011).
- [173] S.S. Amritphale, S. Bhasin, N. Chandra, *Energy efficient process for making pyrophyllite-based ceramic tiles using phosphoric acid and mineralizers*, *Ceramics International* (2005).
- [174] V.C. Farmer, *the Layer Silicates: The Infrared Spectra of Minerals*. In: V.C. Farmer Edition Mineralogical Society, London, 4, 331–363 (1974).
- [175] J. Madejova, P. Komadel, B. Cicel, *Geologica Carpathica-Series Clay*, Bratislava, 1, 9-12 (1992).
- [176] M. Onal, *Determination of some physicochemical proprieties hexalamine reacted sodium bentonite*, *Commission Faculty Science University Ankara, Series B*. 48, 1- 12 (2002).
- [177] J. Madejova, *FTIR techniques in clay mineral studies*. *Vibrational Spectroscopy* 31:1–10 (2003).

- [178] O. Bouras, Thèse de Doctorat, Propriétés Adsorbants d'argiles Pontées Organophiles: Synthèse et Caractérisation, Université de Limoges, Janvier (2003).
- [179] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309 (1938).
- [180] L. Gaurier, Applications du procédé Gaz-contact au traitement des déchets industriels, *Revue générale de thermique* (1987).
- [181] O. Lietard, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques cristallographiques et morphologiques des kaolins, Thèse de Doctorat, Nancy (France) (1977).
- [182] C. Zapata-Massot, Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usage des matériaux, Thèse de Doctorat, Toulouse (France) (2004).
- [183] M. Abdellaoui, J. Barrault, C. Bouchoule, N.F. Srasra et F. Bergaya, *Journal of Chemistry Physical*, 96, 419-429 (1999).
- [184] F. Ouadjnia, R. Marouf, J. Schott and A. Yahiaoui, Removal of Cu(II), Cd(II) and Cr(II) ions from aqueous solution by dam silt, *Arabian Journal of Chemistry*, 6, 401-406 (2013).
- [185] P.X. Wu, Z.W. Liao, H.F. Zhang et J.G. Guo, *Environment International*, 26, 401-407 (2001).
- [186] G. Sears, Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide, *analysis Chemistry*, 28, 1981-1983 (1956).
- [187] A. C. Newman, *Journal Soil Science*, 59, 23-32 (1983).
- [188] Charlot, *Chimie analytique*, Vol I: Edition Masson (1963).
- [189] H. Sontheimer, J.C. Crittende, R.S. Summers, Activated carbon for water treatment, DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut, Karlsruhe (1988).
- [190] N.P. Jović-Jovičić, A.D. Milutinović-Nikolić, M.J. Žunić, Z.D. Mojović, P.T. Banković, D.M. Jovanović, Synergic adsorption of Pb<sup>2+</sup> and reactive dye — RB5 on two series of organomodified bentonites, *Journal of Contaminant Hydrology*, 150, 1-11 (2013).
- [191] Q. Du, Z. Sun, W. Forsling, H. Tang, *Journal. Colloid Interface Science*. 187, 317 (1997).
- [192] M. Djebbar, Argile de maghnia: purification et adsorption de polluants, Thèse de Doctorat, Université d'Oran, Algérie (2014).

- [193] S. Caillère et S. Hénin, *Minéralogie des argiles*, Edition Masson, Paris (1963).
- [194] F. Bergaya, A. Aouad and T. Mandalia, Pillared Clays and Clay Minerals, in *Handbook of Clay Science*, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Edition Elsevier, 393- 422 (2006).
- [195] E.M. Farfan-Torres and P. Grange, *Journal Chemistry Physical*, 87, 1547-1560 (1990).
- [196] F. Figueras. Pillared Clay as Catalysts, *Catalyst Revue Science Engineering*, 30, 457 (1988).
- [197] F. Bergaya, *Matériaux argileux; structure, propriétés et applications*, Edition. A. Decarreau Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Argiles à piliers, Chapitre II, 511-537 (1990).
- [198] L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras, Synthesis and characterization of titanium-pillared montmorillonites, *Microporous materials*, 2, 525–535 (1994).
- [199] Z. Ding, H. Zhu, G.Q. LU and P.F. Green field. Photocatalytic properties of titania pillared clays by different drying methods, *Journal of Colloid and Interface Science*, 209, 193-199 (1999).
- [200] J.L. Valverde, A. de Lucas, P. Sanchez, F. Dorado, A. Romero. Cation exchanged and impregnated Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NOx by propylene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43, 43-56 (2003).
- [201] K. Shimizu, H. Murayama, A. Nagai, A. Shimada, T. Hatamachi, T. Kodama, Y. Kitayama, Degradation of hydrophobic organic pollutants by titania pillared fluorine mica as a substrate specific photo catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 55, 141-148 (2005).
- [202] M. Houari, M. Saidi, D. Tabet, P. Pichat et H. Khalaf. The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti-, Zr and Ti/Zr- pillared bentonites as photocatalyst, *American Journal of Applied Science*, 2, 1136-1140 (2005).
- [203] T.G. Sauer, Gesconeto, HJ.J and Moreira, R. F. P.M, 149, 147-154 (2002).
- [204] O. Bouras, *Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes*, Thèse de Magister, Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida, Algérie (1992).
- [205] H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, Synthesis and characterization of Al pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonit, *Micropor Mesopor Mater*, 8,141-150 (1997).

- [206] J. Guo, A.D. Muthanna, Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst, *Industry Engineering Chemistry Research*, 42, 2450–2460 (2003).
- [207] R. Bodo, K. Ahmanache, R. Hausler, A. Azzouz, Optimized extraction of total proteic mass from water hyacinth dry leaves. *Journal Environ. Engineering Science*, 3, 529–536 (2004).
- [208] Y. Liang-guo, X. Yuan-yuan, Y. Hai-qin, X. Xiao-dong, X. Qin Weib, B. Dua, Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 244–250 (2010).
- [209] Z. Boubberka, A. Khenifi, H. Ait Mahamed, B. Haddou, N. Belkaid, N. Bettahar, Z. derriche\*, Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, Contents lists available at Science Direct, 162, 378–385 (2009).
- [210] L. Yan, Y. Xu, H. Yu, X. Xin, Q. Wei, B. Du, Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites, *Journal Hazard Mater*, 179, 244–250 (2010).
- [211] J. Wanga, Maa. Hongzhu\*, W. Yuana, W. Hea, Sh. Wanga, J. Youb, Synthesis and characterization of an inorganic/organic-modified bentonite and its application in methyl orange water treatment, *Desalination and Water Treatment*, 1–13 (2013).
- [212] G. Pédro, Les minéraux argileux, 47-64, dans *pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol*. Edition Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris (1994).
- [213] R. Marouf, F. Ouadjenia, F. Zahaf and J. Schott, Comparative Study for Removal of the Methyl Red by Two Illites Clays, Springer International Publishing Switzerland, and DOI: 10.1007/978-3-319-07383-5\_22 (2014).
- [214] B. Samira, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Thèse de Magistère Université M’Hamed Bougara Boumerdes Algérie (2009).
- [215] A. Romero-Pérez, A. Infantes-Molina, A. Jiménez-López, E. R. Jalil, K. Sapag, E. Rodriguez-Castellón, Al-pillared montmorillonite as a support for catalysts based on ruthenium sulfide in HDS reactions, *Catalyst Today*, 187, 88–96 (2012).
- [216] R. Zhu, T. Wang, F. Ge, W. Chen, Z. You, Intercalation of both CTMAB and Al13 into montmorillonite, *Journal Colloid Interface Science*, 335, 77–83 (2009).

- [217] A. Khenifi, Z. Boubberka, K. Bentaleb, H. Hamani, Z. Derriche, Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study, *Chemical Engineering Journal*, 146, 345–354 (2009).
- [218] F. Zahaf, Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants, Thèse de Doctorat en Chimie des Matériaux, Université Mustapha Stambouli de Mascara (2016-2017).
- [219] D.M. Manohar, B.F. Noeline, T.S. Anirudhan, Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase, *Applied Clay Science*, 31, 194–206 (2006).
- [220] G. Wenjie Li, S. Huimin, Z. Zaihang, C. Xuejun, W. Hongyan, M. Fanyu, A facile in situ pillaring method—the synthesis of Al-pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*, 88–89, 228–232 (2014).
- [221] G. Fatima, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols, Université de Ferhat Abbas Sétif (2010).
- [222] C. Huan-Ping, C. Shu-Hao, Adsorption characteristics of both cationic and oxyanionic metal ions on hexadecyltrimethylammonium bromide-modified NaY zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 193–194, 283–289 (2012).
- [223] Uday F. Alkaram, Abduljabar A. Mukhlis, Ammar H. Al-Dujaili, The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 324–332 (2009).
- [224] M. Claudiane, O. Plamondon, J. Stasiak, A. Tabbaa, The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering*, Contents lists available at Science Direct, Aspects, 444, 330–337 (2014).
- [225] W. Xue, H. He, J. Zhu, P. Yuan, FTIR investigation of CTAB–Al montmorillonite complexes, *Spectrochimica Acta Part A* 67, 1030–1036 (2007).
- [226] R. Zhu, L. Zhu, J. Zhu, F. Ge, T. Wang, Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB–Al13 intercalated bentonites, *Journal of Hazardous Materials* 168, 1590–1594, Contents lists available at Science Direct (2009).
- [227] N. Daneshvar, D. Salari and khataee A.R., J. photochemical. *Photobiol A: Chemistry*, 157, 111-116 (2003).
- [228] C.O. Neill, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, N.D. Lourenco, H.M. Pin-Heiro, W. Dele, *Journal Chemistry Technology Biotechnology*, 74, 1009 (1999).

- [229] V.D Bruggen B, L. Lejon, C. Vandcasteele, Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane process, *Environ Science Technology*, 37, 3733-3738 (2003).
- [230] Z. Ajji, A.M. Ali, Adsorption of methyl violet and brilliant blue onto poly (vinyl alcohol) membranes grafted with N-vinyl imidazole/acrylic acid, *NIM B Beam Interactions with Materials & Atoms*, 265, 362-365 (2007).
- [231] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
- [232] A. Rathinam, J.R. Rao , B.U. NAIR, Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed, determination of the optimal experimental parameters using factorial design, *Journal Taiwan Institute Chemistry Engineering*, 42, 952-956 (2011).
- [233] A. Bhatnagar, V. J. Vilar, P. Botelho, C M S, R. Boaventura , A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater, *Environ Technology*, 32, 231-249 (2011).
- [234] C. Djilani , R. Zaghdoudi , A. Modarressi , M. Rogalski , F. Djazi, A. Lallam, Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste, *Chemistry Engineering Journal*, 189-190, 203-212 (2012).
- [235] Y. Liu, Y. Zheng, A. Wang, Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly, acrylic acid./vermiculite hydrogel composites. *Journal Environ Science*, 22, 486-493 (2010).
- [236] M. Hasnainisa, L. Siewlang, Faridha. A. Asaari, H. Hamidi. A. Aziz, N. Azam Ramli, Jaya Paul A. Dhas. Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash, Dyes and pigments, Paris, 74, 446-453 (2007).
- [237] Q.Y. Yue, Q. Li, Y. Su, B.Y. Gao, J. Li, Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 165,1170–1178 (2009).
- [238] V.S. Mane, I.D. Mall, V.C. Shrivastava, Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *Journal Environ Manage*, 84, 390–400 (2007).
- [239] X.F. Sun, S.G. Wang, X.W. Liu, W.X. Gong, N. Bao, B.Y. Gao, H.Y. Zhang, Biosorption of malachite green from aqueous solutions onto aerobic granules: kinetic and equilibrium studies, *Bioresour. Technology*, 99, 3475–3483 (2008).

- [240] M. Dogan, M. Hamdi Karaoglu, M. Alkan, Adsorption kinetics of maxilon yellow 4 GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite, *Journal Hazard Mater*, 165, 1142–1151 (2009).
- [241] J. Tang, Z.F. Yang, Y.J. Yi, Enhanced Adsorption of Methyl Orange by Vermiculite Modified by Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB), *Procedia Environmental Sciences*, 13, 2179 – 2187 (2012).
- [242] A. Gürses Dogar , C. Yalcin , M. Acikyildiz, M.R. Bayrak and S. Karaca, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials B* 13, 217–228 (2006).
- [243] F. Kargi, S. Ozmihci, Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs, *Enzyme Microb. Technology*, 35, 267–271 (2004).
- [244] S. Hamsas, contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique. Thèse de Magister d'état, Université M'hamed Bougara Boumerdès, Algérie (2008).
- [245] N. Bouziane, Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Thèse de Magister d'état, Université mentouride Constantine, Algérie (2012).
- [246] Q. Li, Q.Y. Yue, Y. Su, B.Y. Gao, H.J. Sun, *Chemistry Engineering Journal*, 15 (85), 489 (2010).
- [247] O. Baghriche K. Djebbar T. Sehili, Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. Thèse de Doctorat Université Mentouri Constantine, Algérie (2008).
- [248] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments*, 69, 210 (2006).
- [249] R. Tovar-Gómez, D.A. Rivera-Ramírez, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, C.J. Durán-Valle, M.A. Montes-Morán , Synergic adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using a Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-modified carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 199– 200, 290– 300 (2012).
- [250] Y. LI, B. Gao, T. Wut, B. Wang, X. Li, Adsorption properties of aluminum magnesium mixed hydroxide for the model anionic dye Reactive Brilliant Red K-2BP. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1098–1104 (2009).

- [251] X.K. Wang, W.M. Dong, X.X. Dai, A.X. Wang, J.Z. Du et Z.Y. Tao, Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid, *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 165-173 (2000).
- [252] M.H. Baek, C.O. Ijagbemi, O. SE-JIN, D.S. KIM, Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, *Journal Hazard Mater*, 176, 820–828 (2010).
- [253] S.L.M. Meunier, Adsorption, Aspect théoriques, les Technique de l'Ingénieur, Opération Unitaires Génie de la réaction chimique, traité Génie des Procèdes, J 2730 (2003).
- [254] P. Jianming, Z. Xiaohua, X. Wang, W. Guan, Y. Yongsheng, J. Han, Selective recognition of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by uniformly sized molecularly imprinted microspheres with  $\beta$ -cyclodextrin/attapulgitite composites as support, *Chemical Engineering Journal*, 162, 910–918 (2010).
- [255] S. Wang, H. Li, J. Haward, Dye adsorption on unburned carbon: kinetics and equilibrium, *Mater*, 126(1-3), 71-7 (2005).
- [256] H.B. Senturk, D.A. Gundogdu, C. Duran, M. Soylam, Removal of phenol from aqueous solution by onto organ modified Tirebolu bentonite, Equilibrium, Kinetic and thermodynamic<sup>3</sup> study, *Hazardous Materials*, 172, 353-362 (2009).
- [257] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green Dye on kaolin, *Journal of Hazard Mater*, 161, 387-395 (2009).
- [258] I. M. Monarrez, Rétenion de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse de Doctorat, institue agronomique Paris – Grignon (2004).
- [259] R. Jian-min, W. Si-wei, J. Wei, Adsorption of Crystal Violet onto BTEA- and CTMA-bentonite from aqueous solutions, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 65, 790–795 (2010).
- [260] B. Zohra, K. Aicha, K.S. Fatima, B. Nourredine, D. Zoubir, Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide, *Chemical Engineering Journal* 136, 295–305 (2008).
- [261] L. Wang, A. Wang. Adsorption properties of Congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 173–180 (2008).

- [262] L. Bergaoui, J. F. Lambert, H. Suquet, M. Che. CuII on Al13-pillared saponite: Macroscopic adsorption measurements and EPR spectra, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 2155-2161 (1995).
- [263] DJ. Ehssan, HK. Shaymaa, AN. Hussein, A thermodynamic study of adsorption of some dyes on Iraqi bentonite modified clay. *Eur Journal Science Research* 60:63–70 (2011).
- [264] MM. Abd El-Latif, MF. El-Kady, AM. Ibrahim, ME. Ossman, Alginate/polyvinyl alcohol-kaolin composite for removal of methylene blue from aqueous solution in a batch stirred tank reactor, *Journal American Science*, 6, 280–292 (2010).
- [265] M. Toor, B. Jin, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chemistry Engineering Journal*, 187, 79–88 (2012).
- [266] G. Rytwo and E. Ruiz-Hitzky, Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71, 751-759, (2003)
- [267] SS. Tahir, R. Naseem, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, 187, 79– 88 (2012).
- [268] B. Benguella\*, A. Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), *C. R. Chimie*, 12, 762-771 (2009).