



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: *Chimie Analytique et Environnement*

Par :

M^{lle} BELBACHIR Ihssan

Sur le thème

Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds

Soutenue à Tlemcen, le 27/09/2018 devant le jury composé de :

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

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

Remerciements

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

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « L.T.S.P » de l'Université ABOU-BEKR BELKAID (Tlemcen) sous la direction de Monsieur DIDI Mohamed Amine, Professeur à l'université de Tlemcen que nous tenant à le remercier de nous avoir accepté au sein de son labo afin de réaliser notre travail.

Je tiens à remercier mon encadreur, Monsieur MAKHOUKHI Benamar, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur BENGUELLA Belkacem, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant la présidence de ce jury.

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

Mes remerciements à tout le personnel de notre laboratoire LTSP à Tlemcen, que j'ai côtoyé et qui ont facilité mon intégration au sein du groupe. Comme je n'oublie pas tous mes amis du laboratoire pour les bons moments passés tout le long de ces années de thèse.

Je remercie très chaleureusement M^{elle} BENAOUA Waffaâ qui s'est toujours intéressée à mon travail qu'elle a agrémenté de conseils judicieux et très appréciés et qui mon permis l'accès au matériel.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Dédicace

A la mémoire de mon cher père.

A ma chère maman Nedjoia qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau.

A mon cher frère Mohammed-Said, et sa famille

A ma sœur Amina et son mari Amer Laid.

A mes beaux-parents, Benbekhti Houcine et Moumeni Salima

A mon grand-père ouahiani Nouredine et tous sa grande famille

A ma grande famille Belbachir grande et petite.

A tous mes amies

En particulier Nadia et Zineb

A mon marie Benbekhti Ismail qui par amour et confiance ma toujours soutenue, encouragé et conseillé.

A tous ceux qui me sont chère

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

PARTIE THEORIQUE**Chapitre 1. Les argiles et les bentonites**

1. Introduction.....	03
2. Définition des argiles	03
3. Charges des surfaces argileuses.....	04
4. Classification et structure de minéraux argileux.....	05
5. Les Smectites.....	07
6. Les argiles montmorillonitiques (les Bentonites).....	08
7. Les argiles intercalées.....	14

Chapitre 2. Les métaux lourds

1. Introduction.....	16
2. Définition.....	16
3. Sources d'émission	17
4. Généralités sur les métaux étudiés.....	18

Chapitre 3. L'adsorption

1. Introduction.....	22
2. Définition de l'adsorption.....	22
3. Origine de l'adsorption.....	23
4. Types d'adsorption.....	23
5. Comparaison entre les deux types d'adsorption.....	24
6. Facteurs affectant l'adsorption.....	24
7. Cinétique d'adsorption.....	25
8. Thermodynamique d'adsorption	26
9. Isothermes d'adsorption	26
10. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	28

Chapitre 4. Les colorants Textiles

I. Généralités.....	31
II. Historique	31
III. Classification des colorants	34
IV. Applications des colorants.....	36
V. Toxicité des colorants	37
Références bibliographiques.....	39

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Synthèses des sels de bisimidazolium	45
1. Les réactifs utilisés pour les synthèses	45
2. Mode opératoire général	45
3. Technique d'analyse des sels organiques	45
II. Préparation des adsorbants	45
1. Composition de la bentonite.....	45
2. Préparation de la bentonite	46
3. Modification des bentonites.....	47
4. Caractérisation des Organo-bentonite.....	48

III. Etude de l'adsorption des métaux sur les argiles	49
1. Choix des métaux à étudier.....	49
2. Préparation des solutions.....	49
3. Techniques d'analyses.....	49
4. Optimisation des conditions d'adsorption des ions métalliques sur la bentonite.....	49
5. L'adsorption du mélange binaire sur la bentonite sodique.....	51
IV. Etude de l'adsorption des colorants textiles sur les argiles	51
1. Choix des colorants.....	52
2. Réalisation d'adsorption.....	52
2.1. Préparation des solutions	52
2.2. Procédé d'adsorption	52
2.3. Optimisation des conditions d'adsorption des colorants sur la bentonite.....	52

PARTIE RESULTATS ET DISCUSSIONS

PARTIE I. PREPARATION DES BENTONITES

Chapitre 1. Préparations de la bentonite sodique

1. Prélèvement et préparation de l'échantillon	54
2. Purification et sodification de la bentonite	54
3. Propriétés des bentonites brute et sodifiée	55
4. Conclusion	60

Chapitre 2. Préparations de la bentonite organiquement modifiée

I. Synthèses des sels de bisimidazolium.....	61
1. Introduction	61
2. Mode opératoire général	61
3. Schémas des réactions	61
4. Caractérisations des différents produits de synthèses	62
II. Préparations des bentonites intercalées par le bisimidazolium.....	64
1. Prélèvement et préparation de l'échantillon	64
1.1. Mesures texturales (Méthode BET)	64
2. Préparation des bentonites pontées.....	65
3. Caractérisation des complexes Organo-bentonite	66
3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	66
3.2. Caractérisation par Infrarouge	66
3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	69

PARTIE II. APPLICATION DES BENTONITES PREPAREES

Chapitre 1: Application à l'adsorption des métaux

1. Introduction.....	72
2. Adsorption et procédure d'analyse.....	72

I. ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LA BENTONITE SODIQUE

A. Adsorption du Chrome (III) et du Nickel (II)

1. Cinétiques d'adsorption des métaux lourds.....	74
2. Etude cinétique d'adsorption des métaux lourds.....	75

3. Application du modèle de Morris–Weber.....	77
4. Etude de la diffusion des ions.....	78
5. Etude paramétrique.....	81
5.1. Effet du pH.....	81
5.2. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions métalliques.....	83
5.3. Effet de la concentration initiale en métal.....	84
5.4. Isotherme d'adsorption des ions Cr (III) et Ni (II).....	85
5.5. Détermination de la qualité de l'adsorption.....	87
5.6. Effet de volume de la phase aqueuse.....	88
6. Etude thermodynamique.....	89
7. Mécanisme d'adsorption.....	92
B. Adsorption du mélange Cr-Ni à proportion égale	
1. Etude cinétique et mesure du temps d'équilibre.....	94
2. Etude cinétique d'adsorption.....	95
3. Effet de pH sur l'adsorption du mélange binaire Cr-Ni.....	96
4. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du mélange Cr-Ni.....	97
II. <u>Adsorption des métaux lourds par la bentonite modifiée</u>	
A. L'adsorption du Chrome (III) et Nickel (II)	
1. Cinétiques d'adsorption des métaux lourds.....	98
1.1. Etude cinétique d'adsorption des métaux lourds.....	99
2. Etude paramétrique.....	100
2.1. Effet du pH.....	100
2.2. Effet de la concentration initiale en métal.....	101
2.2.1. Isotherme d'adsorption des ions Cr (III) et Ni (II).....	102
3. Etude thermodynamique.....	103
B. Adsorption du mélange Cr-Ni à proportion égale sur la bentonite modifiée	
1. Détermination du temps d'équilibre.....	104
2. Effet de pH.....	105
3. Effet de la concentration initiale.....	105
<u>Chapitre 2: Adsorption des colorants textiles (Bezathren) par la bentonite sodique</u>	
I. Courbe d'étalonnage	107
II. Etude de l'Adsorption des colorants par la bentonite sodique	108
A. <u>Etude cinétique</u>	
1. Détermination du temps d'équilibre	108
2. Modèle cinétique	109
B. <u>Etude paramétrique</u>	
1. Effet de la concentration initiale	111
1.1. Isotherme d'adsorption	112
2. Effet du pH initial de la phase aqueuse	114
3. Effet de la température	114
CONCLUSION.....	117
Références bibliographiques.....	121

Abréviations et symboles

Bentonite- Na^+ : bentonite sodique

Bt : Bentonite

Mont : montmorillonite

COB : complexe organo-bentonite

DRX : diffraction des rayons X

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

ATG : analyse thermique gravimétrique

BET : Brunauer, Emmett et Teller

RMN : résonance magnétique nucléaire

MBIM : Méthyle bis-imidazolium

Sp : surface spécifique

d_{hkl} : distance interfeuille (\AA)

CEC : capacité d'échange cationique

PAF : Perte au feu

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

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

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

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

F : est un nombre unidimensionnel,

K_d : le coefficient de distribution de métal

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

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

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât

R : coefficient de corrélation

nm : nanomètre

ppm : parties par million

λ : longueur d'onde (nm)

T (%) : transmittance

pH : Potentiel d'Hydrogène

T : Température

API : American Petroleum Institute American Petroleum Institute American Petroleum Institute

INTRODUCTION GENERALE

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle qu'ils contiennent presque toujours des métaux toxiques. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. De ce fait, ils peuvent nuire tant à la faune qu'à la flore. Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles...), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la floculation/coagulation et la biodégradation. C'est dans cet esprit que nous avons fixé comme objectif d'utiliser cette technique de dépollution «l'adsorption en batch», performante et respectueuse de l'environnement.

L'utilisation du charbon dans l'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation d'autres adsorbants à base de matériaux naturels abondants, c'est le cas des argiles.

De nos jours, les argiles sont très largement étudiées par de nombreux chercheurs. 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'échange des cations interfoliaires. L'une des propriétés essentielles d'une argile très utilisée qui est la bentonite est la capacité d'adsorber les métaux lourds ainsi que les substances organiques contenues dans des solutions aqueuses. Ces derniers sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la préparation et l'application de nouvelles bentonites modifiées. L'idée de départ est de modifier la structure de la bentonite en intercalant des cations organiques dans l'espace interfeuille afin d'espacer le plus possible les feuillets du

minéral argileux, puis donner un caractère hydrophobe et organophile. Il est admis aujourd'hui, du point de vue économique, que les bentonites organophiles reviennent moins chères que les charbons actifs et des travaux antérieurs ont montré le fort potentiel de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants.

Notre travail est réparti autour de deux grandes parties :

- ✓ La première partie concerne la préparation de nouvelles bentonites modifiées par intercalation de sels organique (Sodium, bisimidazolium) dans l'espace interfeuille de la bentonite.
- ✓ La deuxième partie du travail concerne l'application des bentonites préparées dans deux domaines différents :
 - ✓ l'adsorption des métaux lourds (Cr^{3+} , Ni^{2+}).
 - ✓ l'adsorption des colorants textiles (Bezathren Bleu-Vert et Rouge).

Chapitre 1: Les argiles

1. Introduction

Les minéraux argileux sont des silicates en feuillets (d'aluminium plus ou moins hydratés sous la forme de particules fines de l'ordre de micromètre (μm)).

Dans le milieu naturel, ils sont par exemple, des constituants majeurs des sols qui se forment à partir de l'altération physico-chimique d'une roche, le type d'argile produit dépend directement de la nature de la roche, du climat et de la topographie du milieu. Le processus de formation des minéraux argileux conditionne alors la morphologie et la taille des particules ainsi que leur structure et leur composition chimique. Selon Chauvel et Monnier (1953) cette structure en feuillet et la composition chimique confèrent à ces types de matériaux des propriétés physico-chimiques d'intérêt commercial {surface spécifique, capacité d'échange cationique (CEC) capacité de sorption, potentiel de gonflement, plasticité, ect.} [1].

L'argile utilisée dans notre travail est connue sous le nom de "**bentonite**". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés.

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...). Elle est utilisée pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentoniques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées; poudre compactée), pour la stabilité des boues de forages [1].

Dans ce chapitre, nous présentons, en première lieu, la définition la structure et la Charge des surfaces argileuses afin de mieux distinguer les spécificités des smectites ainsi que la montmorillonite.

2. Définition des argiles

Les argiles sont des composés minéraux fins. Le terme argile trouve son origine du mot grec argilos, ce dernier signifie blanc. Selon G.Millot, les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage [2]. Ces minéraux sont des silicates d'alumines, formés d'un empilement de feuillets, d'où leur appellation de phyllite ou d'agrégats fibreux dont la dimension moyenne est de $2\mu\text{m}$ [3]. La présence des charges électriques sur la surface et aussi

l'échange des cations interfoliaires sont les principaux éléments de l'hydratation et du gonflement.

3. Charges des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre (voir Figure 1). Il existe deux types de charges [4]:

- Une charge permanente ou structurale liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} par Si^{4+} dans la couche tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaèdre), de signe négatif.
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationiques ou anioniques.

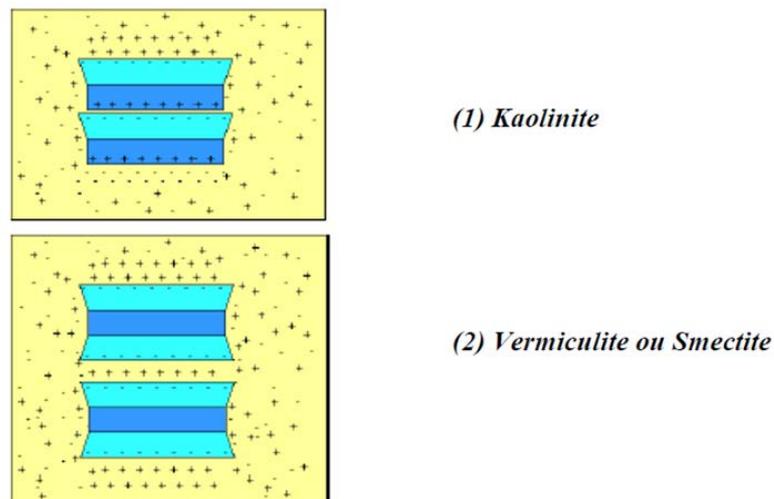


Figure 1-a : Adsorption à l'équilibre et échange ionique [4].

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces. A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique ; H^+ se lie davantage par rapport à OH , une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe: les anions OH se lient davantage que les cations H^+ et une charge négative se développe. A l'équilibre ou « au point zéro » (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange.

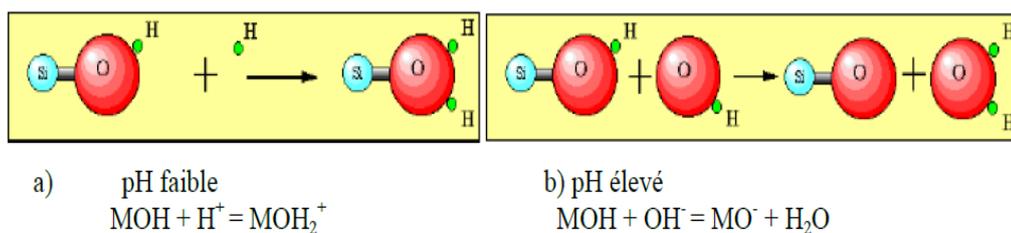


Figure 1-b : Adsorption à l'équilibre et échange ionique [4].

4. Classification et structure de minéraux argileux

4.1. Structure cristalline des argiles

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygène et d'hydroxyle, constituent le réseau cristallin fondamental.

Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres, constitue une couche correspondante.

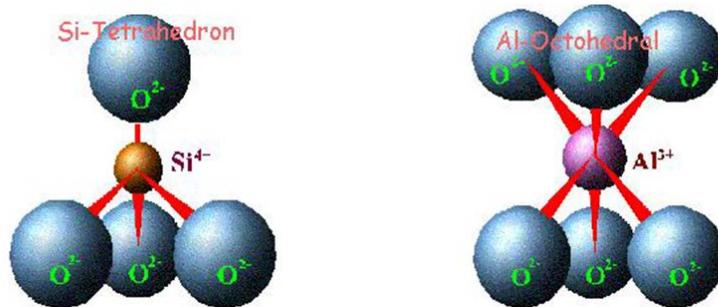


Figure 2: Structure tétraédrique et octaédrique des couches d'argile [5].

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres cations [5].

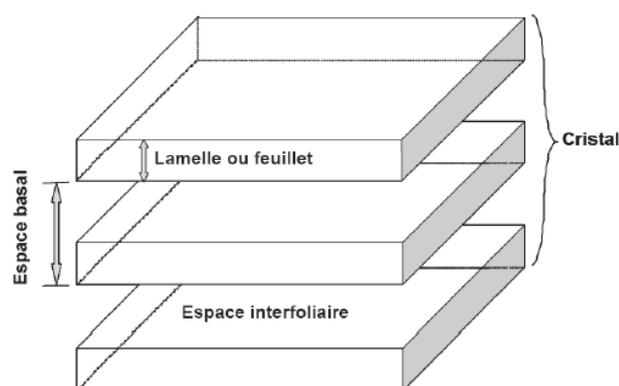


Figure 3 : Structure générale des phyllosilicates.

4.2. Classification des argiles

Selon Dion P. (1998), Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Elles sont classées en quatre groupes :

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

A ce type correspond le groupe de la kaolinite et les familles voisines: dickite, nacrite et halloysite. Dans la kaolinite, les espaces interfoliaires sont vides, Les feuillets sont liés directement entre eux par des liaisons de type hydroxyle.

b) Minéraux à 10Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Dans ce groupe d'argile figurent les minéraux de type smectites (figure 4) et les familles voisines talcs, vermiculites et micas.

c) Minéraux à 14Å : Ce troisième type de feuillet est constitué par deux couches tétraédriques et de deux couches octaédriques. La structure se compose en couches alternées de feuillets T:O:T et d'une couche octaédrique non liée (couche de brucite, Mg(OH), avec substitution Mg-Al) ou de type 2:1:1. Cette couche octaédrique interfoliaire neutralise les charges portées par les feuillets T:O:T. Le minéral type de ces phyllosilicates est la chlorite.

d) Minéraux interstratifiés : Les minéraux interstratifiés sont formés d'empilements réguliers ou irréguliers de feuillets de deux types différents. Ainsi, lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorillonite-kaolinite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-micas, et l'illite -montmorillonite.

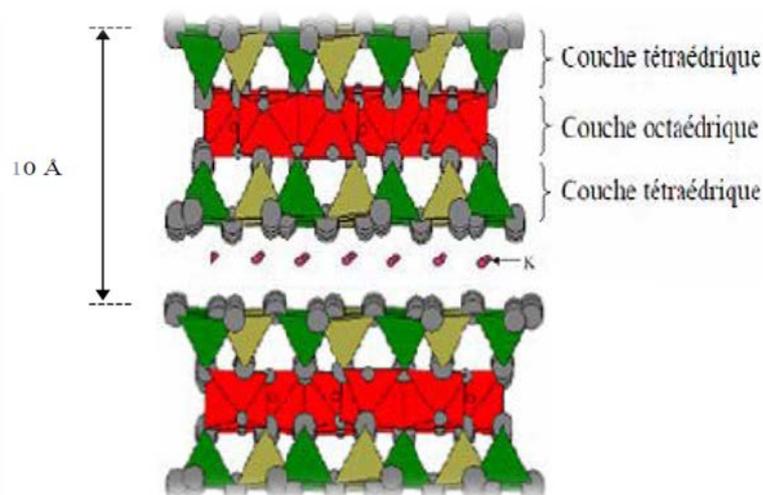


Figure 4: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minérale de type 2:1 [1].

5. Les Smectites

Le mot "smectite" dérive du mot grec "Smectos" qui signifiait le savon dans l'antiquité grecque. Les smectites ont une distance basale comprise dans le domaine $10 \leq d_{001} \leq 18 \text{ \AA}$. La figure 5 représente la structure d'une smectite établie par C.J.B. Mott [6].

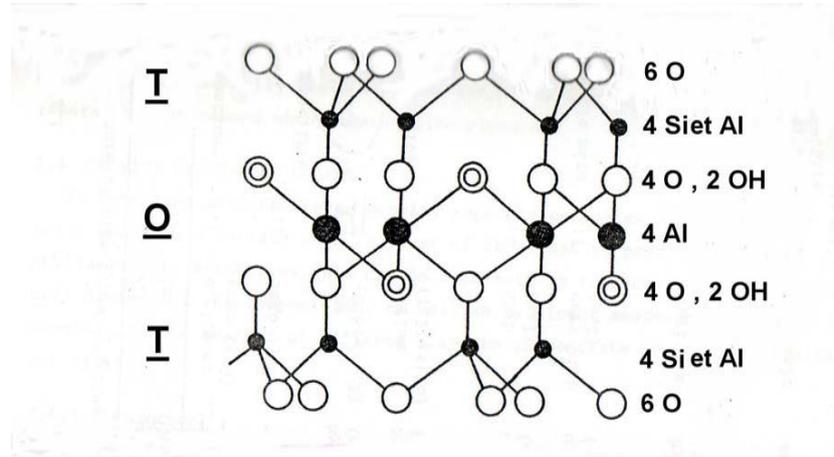


Figure 5 : Structure générale d'une smectite [7].

❖ Les feuillets :

Les smectites T:O:T sont constituées de feuillets composés de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique, ou en d'autres termes, deux couches compactes d'oxygène prises en sandwich entre deux couches tétraédriques de silicium (rayons: $R(\text{Si}^{4+}) = 0.26 \text{ \AA}$ et $R(\text{O}^{2-}) = 1.4 \text{ \AA}$) [7].

❖ Les ions O^{2-} apicaux et groupements OH^- :

Les sites octaédriques (Al^{3+} , Fe^{3+} et Mg^{2+}) se distinguent des sites tétraédriques par la répartition des ions O^{2-} apicaux et des groupements OH^- issus de l'hydratation. Chaque octaèdre est constitué de quatre atomes d'oxygène O^{2-} apicaux et de deux groupements OH^- , c'est à dire, un octaèdre est composé de deux plans d'anions sphériques (O^{2-} , OH^-) avec des sites vacants. Ces différentes substitutions et la teneur en espèces cationiques dans l'espace interfoliaire peuvent induire d'importantes modifications des propriétés de l'argile. Selon les minéralogistes, les smectites se divisent en deux types :

❖ Les smectites dioctaédriques

❖ Les smectites trioctaédriques

Lorsque deux cavités sur trois de l'unité octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la smectite est nommée «dioctaédrique». Quand la totalité des cavités octaédriques sont occupées par des ions métalliques bivalents, la structure de smectite est nommée «trioctaédrique».

6. Les argiles montmorillonitiques (les Bentonites)

6.1. Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectite. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France) [8-10]. 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 Boughrara) 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 [9-13].

6.2. Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [8,9,14]. Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisé par la figure 6.

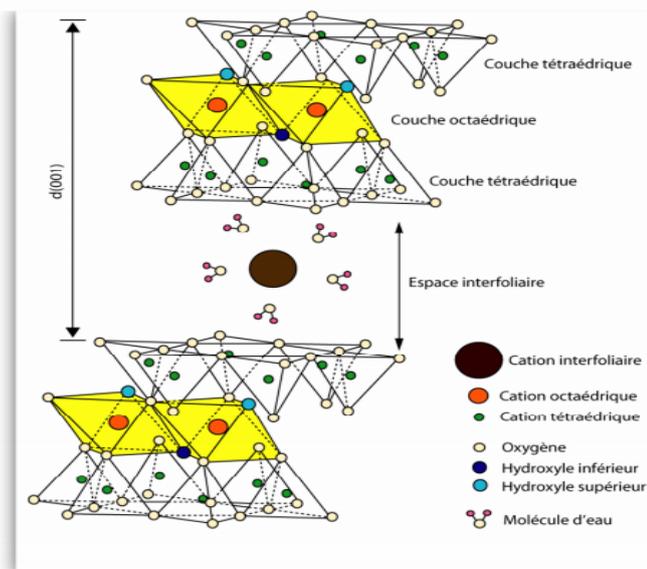


Figure 6: La structure d'une montmorillonite (d'après Grim, 1968).

La montmorillonite c'est des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smictites, correspondant à un feuillet à 3 couches: tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10 \AA avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [8]. L'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...), des minerais au moins 75% de cette argile porte l'appellation commerciale de bentonite.

6.3. Microstructure de la montmorillonite

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation [15]. Nous présentons dans cette partie les différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle (figure7).

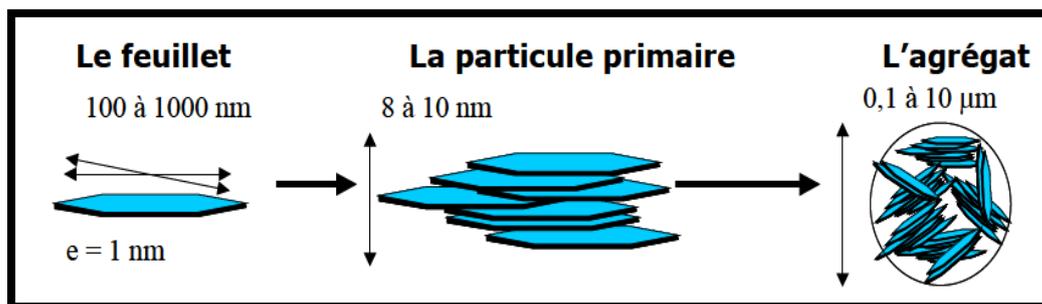


Figure 7: Structure multi-échelle de la montmorillonite.

a) Le feuillet

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations [16].

b) La particule primaire

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire augmente et il y a moins de feuillets dans une particule [17]. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Il présente un désordre dans le plan (x; y) mais sont tous perpendiculaires à la direction z [18].

c) L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'adsorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et inter agrégats [15]. Il existe plusieurs modes d'associations (Van Olphen, 1964) : bord à bord et face à face (figure 8).

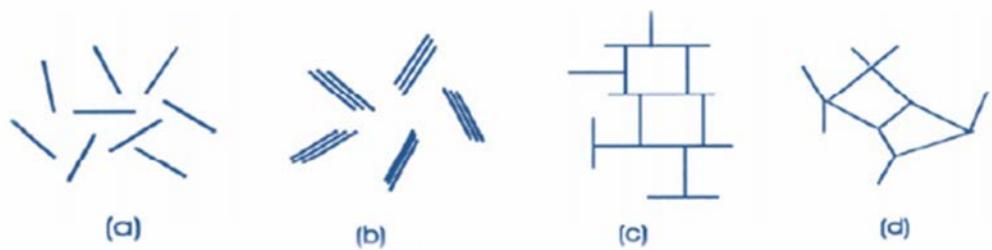


Figure 8: Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension selon la théorie de Van Olphen (1964): (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord [15].

6.4. Propriétés de la montmorillonite

Les substitutions isomorphiques 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'adsorber 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) Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est sa force à échanger des cations par d'autres, présents dans une solution. Marshall en 1935 [19] a montré l'importance de la structure réticulaire de la montmorillonite dans sa capacité d'échanges. Dans les pyrophyllites, les unités réticulaires sont simplement empilées les unes sur les autres et il n'y a pas de possibilité d'échange. Par contre, lorsque ces unités sont séparées par des espaces plus ou moins larges contenant de l'eau et des cations échangeables, le phénomène devient possible (figure 9). La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions adsorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et ceux adsorbés sur la surface externe [20]. Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures [21].

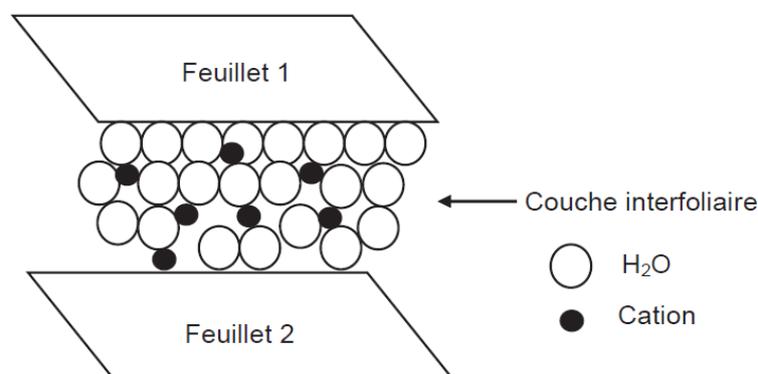


Figure 9 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés [21].

b) Capacité de gonflement

L'une des propriétés la plus remarquable de la bentonite est sa faculté de se gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit gonfler au moins cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Il est admis que le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets qui s'écartent les uns des autres. L'adsorption de l'eau est une réaction exothermique qui implique la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables [22]. Le gonflement de la montmorillonite est un processus réversible. Autrement dit, la montmorillonite peut être séchée et gonflée à nouveau autant de fois que l'on voudra sans que ses propriétés soient modifiées, pourvu que l'eau utilisée soit pure et que le séchage n'ait pas été fait à une température élevée [19-21].

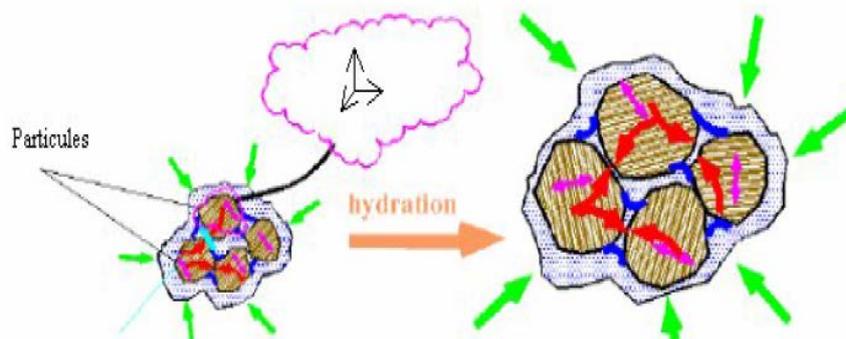


Figure 10: Argile gonflante.

c) Colloïdalité

La colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules qui sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux et les particules n'ont 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 échangeables) [23]. Les grains ainsi chargés négativement sur la périphérie, se repoussent et il se produit une défloculation avec formation de suspensions stables. Dans le cas contraire les particules s'agglomèrent et il y a un phénomène de floculation avec formation de suspensions instables. 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 élevée par sédimentation [21]

Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées (figure 11 (a et b)).

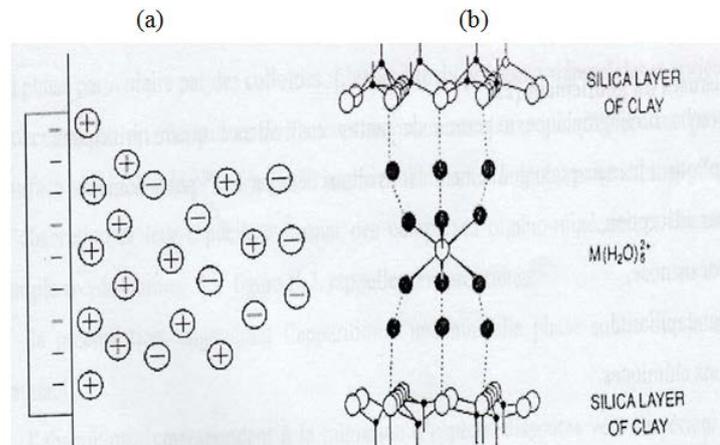


Figure 11 : (a) Double couche Gouy-Chapmann.
(b) Transport des éléments colloïdes.

d) La surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules [24]. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire [25] (figure 12). Les montmorillonites possèdent: une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites [21].

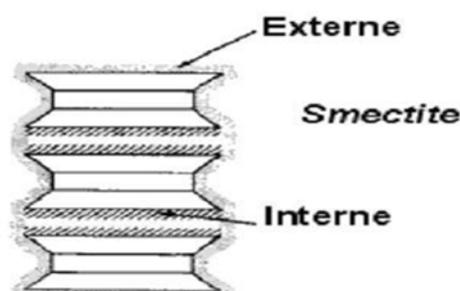


Figure 12: Surface externe et interne d'une particule argileuse (smectite).

7. LES ARGILES INTERCALEES

7.1. Intercalation

L'intercalation est une insertion d'espèces chimiques entre les feuillets des argiles, qui voit le plus souvent son espace interfoliaire augmenté. Ceci se traduit alors par le déplacement des distances $d(001)$ observées par la diffraction des RX.

7.2. Les argiles pontées ou à piliers

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (traduit du terme anglais Pillared Interlayered Clays (P.I.L.C)) peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais). Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite (étape 2) à une température élevée (300–500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métalliques (Figure 13). La distance basale interlamellaire d_{001} de la smectite 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 mise 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. 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 [26].

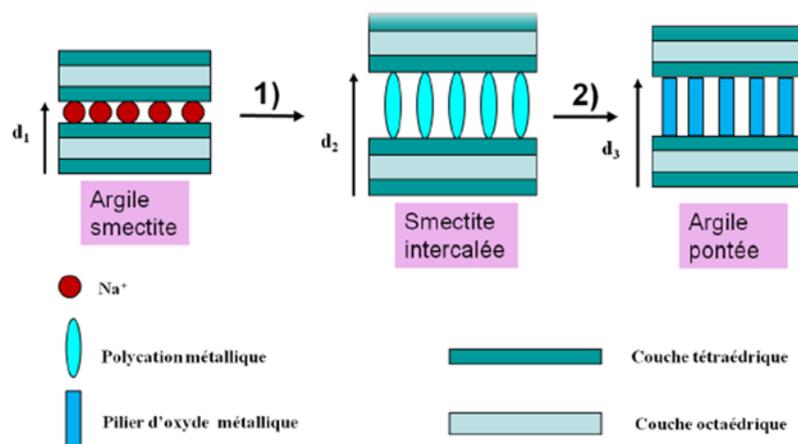


Figure 13 : Les étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$.

Étape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal, **Étape 2 :** calcination [26].

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

a) Famille des complexes organo-argileux

C'est le cas des bentonites modifiées (intercalées) par des ions organiques, tels que les ions tétraalkylammonium, alkyimidazolium et tétraalkylphosphonium issus de liquides ioniques qui sont des sels organiques dont les températures de fusion sont inférieures à 100°C [27].

Les complexes organo-argileux possèdent un caractère hydrophobe et organophile et peuvent être utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les pesticides, les colorants, les phénols [28-30].

b) Famille des complexes inorgano-argileux

Les complexes inorgano-argileux sont des argiles à piliers d'oxydes métalliques qui possèdent des propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles.

c) Famille des complexes inorgano-organo-argileux

Ce sont des argiles pontées mixtes, comme c'est le cas de la montmorillonite intercalées par des polycations d'aluminium et modifiées encore par Co-adsorption d'un métalkylammonium ou un autre tensioactif cationique [31].

Chapitre 2: Les métaux lourds

1. Introduction

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte des causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement. Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leurs toxicités sont très variables et leur impact sur l'environnement très différent. Les argiles intercalées jouent aussi un rôle très important dans la rétention des métaux lourds. Beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'adsorption des métaux tels que le plomb, l'arsenic, le fer, l'aluminium, le cadmium, le cuivre, le zinc et le mercure par les argiles intercalées. Dans notre travail, on a utilisé une bentonite sodique et une autre modifiée pour l'adsorption de deux métaux en solution (le chrome (III) et le Nickel(II)).

2. Définition

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 . Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds les plus toxiques pour l'homme sont le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à des doses plus importantes. Il n'existe pas de définition internationalement reconnue, chaque discipline scientifique développant une approche propre.

En chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...).

En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés naturels présents à très faible concentration [32,33].

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments

indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement: l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 (tableau 1), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement.

Tableau 1: Classification périodique des éléments [34].

Bloc s												Bloc p					
H		■ Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

3. Sources d'émission

Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries, le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie,

La circulation routière génère aussi la pollution aux plomb et zinc [35].

L'élimination de ces pollutions passe par plusieurs types de processus dont les Procédés physicochimiques, la concentration, évaporation mais la diversité des polluants complexifie les méthodes de traitement.

En générale, on retiendra que pour éliminer les métaux, il est nécessaire de les rendre solubles. Ceux-ci sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ils sont présents aussi dans les roches. A l'état naturel ces métaux ne constituent pas en elles-mêmes de danger proprement parler. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement.

Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants. Outre ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds participant à leurs diffusions dans l'environnement.

Tableau 2: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [36].

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (Pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, Sn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Zn, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu
Matières plastiques Cd, Sn, Pb	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Raffinerie	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn

4. Généralités sur les métaux étudiés

4.1. Aspects théoriques sur le Nickel

4.1.1. Généralités

C'est en 1751 que le chimiste Axel Frederick Cronstedt, élève de G. Brandt (Découvreur du cobalt) isole et décrit le premier échantillon d'un nouveau métal auquel il attribue le nom de nickel. Dans les mines suédoises et allemandes, le "nickel" désignait dans le jargon des mineurs des esprits malins sensés corrompre les minerais en leur donnant la couleur verte et l'apparence de dérivé du cuivre.

Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français Garnier et Heurtaux découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie.

Les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les années 1900, notamment le procédé Mond et le procédé INCO. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés: les procédés hydrométallurgiques (lixiviations acides ou basiques) [37].

4.1.2. Fiche technique

Numéro atomique	28
Masse atomique	58,71 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse Volumique	8,9 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de Fusion	1453 °C
Température d'ébullition	2732 °C
Rayon atomique (van der Waals)	0,124 nm
Rayon ionique	0,069 nm (+2) ; 0,06 nm (+3)
Isotopes	5
Energie de première ionisation	735 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1753 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3387 kJ.mol ⁻¹

4.1.3. Applications

Le nickel est utilisé dans la fabrication de beaucoup de produits répartis entre les secteurs industriels, militaires, des transports, de la marine, de l'architecture et des produits destinés au public. Le nickel est l'un des métaux de transition le plus étudié actuellement et ceci grâce à ses propriétés spécifiques (catalytiques). Il forme avec les ligands organiques des centres actifs, très utilisés en synthèse organique. Il sert souvent dans la fabrication de creusets ou d'électrodes, destinés à venir en contact avec des solutions basiques. Le nickel entre également dans la composition de nombreux alliages en raison de ses caractéristiques de dureté et de résistance à la corrosion. Les autres formes d'utilisation sont les traitements de surfaces. Pour cela, on l'utilise dans les revêtements protecteurs: nickelage, plaquage [38].

4.1.4. Toxicité

L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque qui peut donner le cancer des poumons, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles. Le nickel est l'un des métaux qui donne le plus d'allergie. La réaction la plus fréquente est une dermatite de contact provoquée par un bracelet de montre, des bijoux fantaisie, des accessoires vestimentaires (boucles, boutons, fermetures éclair, etc.). Pour cette raison, le nickel a été exclu de l'alliage utilisé pour les nouvelles pièces de monnaie européennes. Il y a des polémiques sur l'utilisation du nickel dans les amalgames dentaires [39].

4.2. Aspects théoriques du le chrome

4.2.1. Généralités

Fut découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas- Louis Vauquelin, qui le nomma chrome (du grec chroma qui veut dire couleur), en raison des couleurs vives de ses composés. Le chrome est un métal dur, d'une couleur grise argentée, il résiste à la corrosion et au

ternissement. Il est le septième élément le plus abondant sur terre. Le chrome peut prendre neuf états d'oxydation différents, de (-II) à (VI) [40,41].

4.2.2. Propriétés du chrome

Le chrome a un poids moléculaire de 52, c'est un élément chimique de la famille des métaux de transition de numéro atomique $Z = 24$. C'est un métal dur de couleur bleu blanc. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) mais il n'est pas soluble dans l'acide nitrique (HNO_3), phosphorique (H_3PO_4) ou l'acide perchlorique ($HClO_4$) grâce à la formation de couches protectrices. Il résiste à l'oxydation de l'air. Il est fréquemment utilisé dans les alliages, le plaquage de chrome, et dans les céramiques. Sa solubilité est faible vis-à-vis des phénomènes de lessivage du sol. Le chrome pur est assez peu employé dans l'industrie, mise à part pour la fabrication des aciers spéciaux. En revanche, ses dérivés sont très utilisés notamment dans les industries chimiques avec les dichromates. Les sels de chrome s'emploient comme mordants pour les teintures et les colorants. Le chrome est un élément étranger à l'eau et sa présence est liée aux rejets des ateliers de galvanoplastie.

Le tableau ci-dessous regroupe les principales caractéristiques physico-chimiques du chrome.

Tableau 3: *Propriétés du Chrome.*

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse Volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de Fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Energie de première ionisation	651,1 Kj.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0,71 V (Cr ³⁺ /Cr)

4.2.3. Utilisation du chrome

- En métallurgie, pour améliorer la résistance à la corrosion
- Comme constituant d'alliage (par ex. dans l'acier inoxydable)
- Dans le plaquage au chrome (chromage)
- Dans l'aluminium anodisé

-Comme catalyseur dans certaines réactions d'hydrogénation, mais aussi sous la forme tricarbonylée comme groupement activateur d'un benzène, ce qui permet de nombreuses transformations chimiques.

-Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre.

-Le chrome est utilisé dans le tannage des peaux.

-Les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures. Au début du XIX^e siècle, le chromate de plomb, d'un jaune vif, bien opaque et résistant à la lumière, a été utilisé comme pigments, ses couleurs vont du jaune vert au jaune orange mais ils ont l'inconvénient d'être toxiques. En médecine, le chrome peut être utilisé contre le diabète, mais son usage est controversé.

4.2.4. Toxicité du chrome

Le chrome est un élément rencontré dans de nombreux effluents liquides. Sous sa forme hexavalente, il présente une toxicité très élevée. En général, le Cr (VI) est absorbé dans les cellules plus facilement que le Cr (III) [42]. Il s'accumule facilement dans les organismes vivants aquatiques. Chez certaines personnes, la substance a tendance à provoquer des réactions allergiques des voies respiratoires (risque de pneumonie), des lésions muqueuses nasales, des ulcères d'estomac. Les composés du chrome hexavalent ont donné régulièrement des résultats positifs lors de plusieurs essais de génotoxicité chez des mammifères et dans d'autres systèmes. Il provoque des lésions de l'acide désoxyribonucléique (ADN), des mutations génétiques et des transformations cellulaires [43]. De petites augmentations de l'incidence des tumeurs pulmonaires dues au chrome ont été observées lors de plusieurs études. La cancérogénicité des composés du chrome hexavalent a fait l'objet de recherches dans une vaste gamme de population exposée au chrome. On a constamment observé une relation entre l'exposition au chrome hexavalent et le cancer de l'appareil respiratoire [44].

Chapitre 3: L'adsorption

1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [45].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influents sur l'adsorption.

2. Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. Il voulait différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain, ce terme désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de la désorption [46].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide. Très souvent, l'adsorption des molécules organiques par les argiles est réalisée au laboratoire à l'aide de la technique en 'batch'. Cette technique consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés ou ouverts jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations initiales et à l'équilibre. Elle permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais les autres phénomènes de rétention ne peuvent pas être écartés. L'adsorption en système batch utilisé à l'échelle du laboratoire est comme tout processus de transfert, régi par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé; il fait appel au potentiel des forces, au gradient de concentrations et à la force de diffusion dans les pores. Dans le cas des mélanges, la compétition entre les polluants peut favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbât, c'est l'un des aspects le moins connu de la théorie de l'adsorption [47].

3. Origine de l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière : le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Le cas le plus important est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant [48].

4. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées.

a) La physisorption: (adsorption physique): Où les forces entre les molécules et le solide sont du type de Vander waals. Elle provient de la dissymétrie des atomes de la surface du solide.

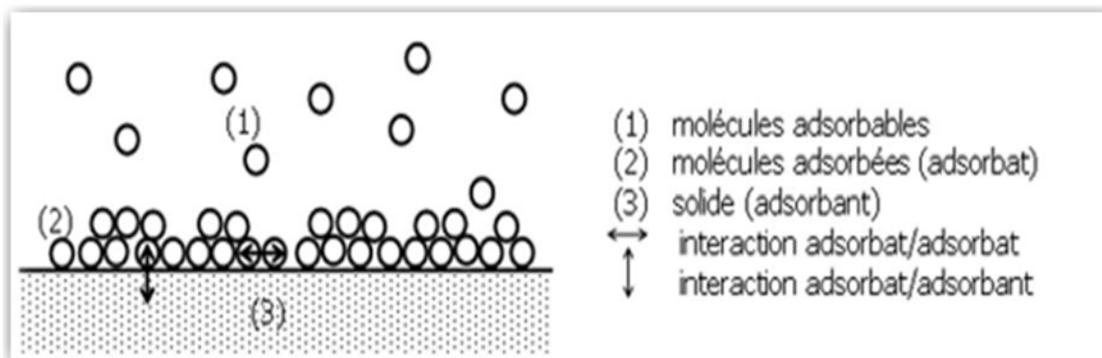


Figure 14: Schéma de l'adsorption physique [45].

b) La chimisorption (adsorption chimique): Dans laquelle le gaz et le substrat établissent des liaisons covalentes ou ioniques et créent des nouvelles espèces chimiques en surface. Lorsque la température augmente, la chimisorption va pouvoir avoir lieu sur certains sites privilégiés de la surface: les sites de chimisorption.

Habituellement la chimisorption est une adsorption activée, mais l'existence d'une énergie d'activation n'est pas un critère nécessaire de cette adsorption, car elle peut se produire sans elle. De plus l'absence d'une énergie d'activation n'est pas un indice nécessaire, de l'adsorption physique (adsorption non activée). L'adsorption activée se distingue de l'adsorption non activée, par le fait que le système consomme une certaine, quantité d'énergie (E activation) qui est par la suite restituée quand l'adsorption aura lieu. En l'absence d'énergie d'activation les deux types d'adsorption sont distingués par le caractère de leur cinétique [49].

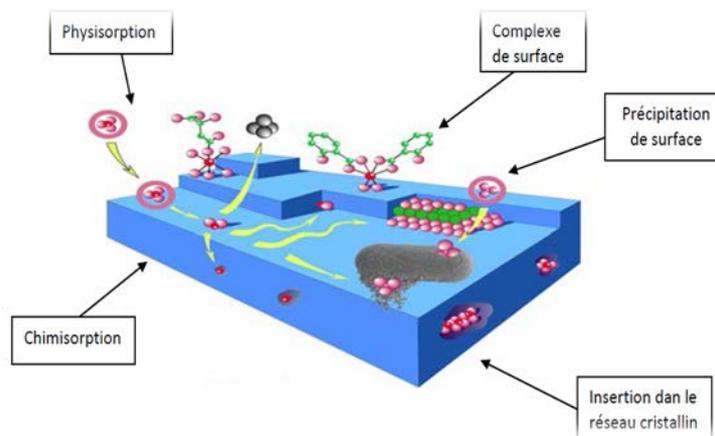


Figure 15: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide [50].

5. Comparaison entre les deux types d'adsorption

L'étude comparative entre les deux types d'adsorption selon les interprétations théoriques qui peuvent justifier les résultats expérimentaux des travaux effectués sont résumés dans le tableau (4).

Tableau 4: Comparaison des deux types d'adsorption [47].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liasons	Van Der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal .mol ⁻¹	> 10 Kcal.mol ⁻¹
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation de couche	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

6. Facteurs affectant l'adsorption

Les facteurs qui affectent le procédé d'adsorption sont les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbât [51].

a) Propriétés de l'adsorbât

Le taux d'adsorption augmente lorsque:

-La polarité diminue; -La concentration de l'adsorbât augmente;-L'ionisation ou la dissociation diminue; -La solubilité diminue; -La température augmente: l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant l'adsorption physique est exothermique).

b) Propriétés de l'adsorbant

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorbant doivent être considérées:

- La surface spécifique;
- La distribution des tailles de pore;
- La nature physico-chimique de la surface;
- Le pH: le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique).

7. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en terme de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [52]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteinte en fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbé et de l'interaction adsorbé-adsorbant [14].

La cinétique d'adsorption est en général du premier ou du second pseudo-ordre.

7.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergren [53] est basé sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t , soit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Avec : q_e : quantité d'adsorbé à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}), t : le temps de contact (min), k_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (1) donne:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - K_1 t \quad (2)$$

7.2. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay [54, 55] peut être exprimé par l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

L'intégration de l'équation (3) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Avec k_2 constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$),
 q_e : la quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo-second ordre taux k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de t .

8. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours suivi par un processus thermique qui peut être exothermique ou endothermique ; dont la mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption est donnée par la relation de Van T'hoff [56] :

$$\log K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

Avec :

$$K_c = C_e / (C_0 - C_e) \quad (6)$$

K_c : Constante d'équilibre, ΔH : L'Enthalpie (cal/mole), ΔS : Variation de l'Entropie (cal/mole.K), C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât, C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât, T : Température absolue (K).

9. Isotherme d'adsorption

Plusieurs chercheurs ont proposés des molécules, théoriques ou empiriques, pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) est la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relation non cinétique $q_t = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes.

9.1. Type d'Isothermes d'Adsorption

Selon la classification de l'U.I.C.P.A. pour le cas de l'adsorption en phase gazeuse, cinq formes d'isotherme peuvent être distinguées (Figure 16):

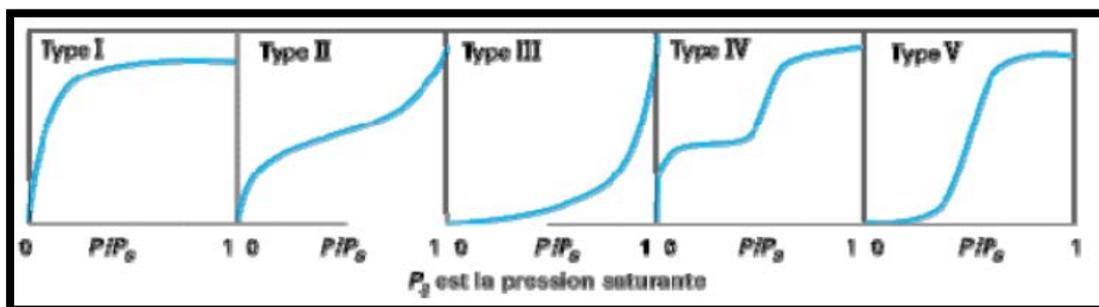


Figure 16: *Classification des isothermes d'adsorption [52].*

Ces formes d'isotherme se rencontrent aussi en solution aqueuse, en phase gazeuse: Nous associons généralement ce type d'isotherme aux propriétés physiques de l'adsorbant.

Une isotherme de type I est caractérisée par un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès des faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents.

Les isothermes de type II et III sont observées dans le cas d'adsorbant ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à une condensation capillaire. L'isotherme de type III met en évidence une formation de multicouches dès des faibles concentrations. Ce comportement traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide.

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbât à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles entre les molécules. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que lorsque la première couche est pleine.

Les isothermes de types V sont aussi caractérisées par des échantillons microporeux avec formation de multicouches dès des faibles concentrations. Comme c'est le cas des isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interaction plus fortes entre les molécules qu'entre les molécules et l'adsorbant.

Il est important de préciser que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz, mais cette vision apparaît moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse. En effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les caractéristiques physiques de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes. La nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important.

$$q_e = f(C_e)$$

Afin d'étudier le pouvoir d'adsorbant de nos échantillons, nous avons appliqué les modèles de Langmuir et de Freundlich [52].

10. Modélisation des isothermes d'adsorption

En 1918, l'isotherme proposée repose sur les hypothèses suivantes [57].

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- L'activité d'un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents.
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par l'adsorbant.

10.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de la surface par une monocouche (figure 17).

L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits pour les cas des gaz. Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir, du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des Molécules adsorbées. Et cela a conduit à la déduction d'autres types de modèle d'adsorption [58]. L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (7).

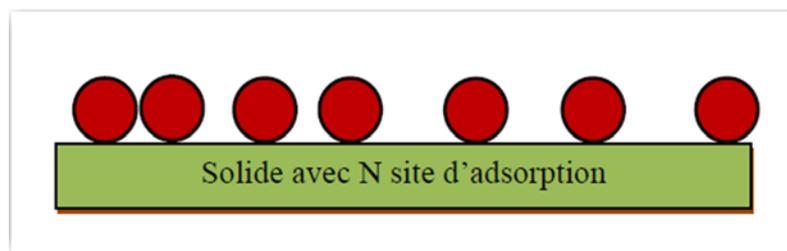


Figure 17: *Modèle d'adsorption de Langmuir.*

$$q_e = q_m \cdot [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)] \quad (7)$$

K_L ($L \cdot mg^{-1}$): constante de Langmuir,

q_e ($mg \cdot g^{-1}$): quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre,

q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$): capacité maximale d'adsorption,

C_e ($mg \cdot L^{-1}$): concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

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

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

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

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

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

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

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation (adimensionnel) R_L , qui est calculé par la relation suivante:

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (10)$$

C_0 étant la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution. Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit:

Défavorable pour $R_L > 1$; Linéaire pour $R_L = 1$; Irréversible pour $R_L = 0$; Favorable pour $0 < R_L < 1$

10.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes (figure 18). Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux de rejet [59].

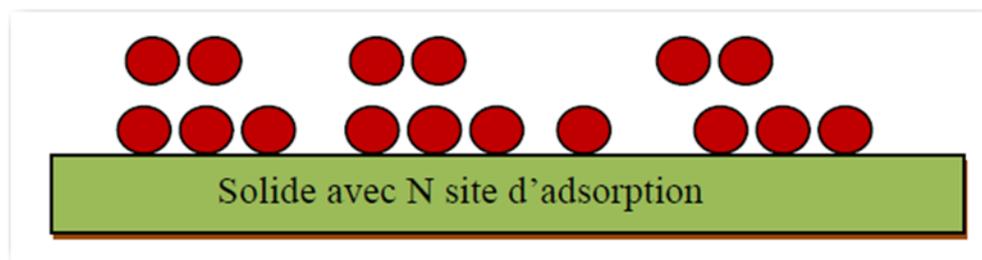


Figure 18: *Modèle d'adsorption de multicouche.*

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique (11).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (11)$$

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g); C_e : concentration à l'équilibre (mg/L); K_F : capacité tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g), n : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

Où K_F et $1/n$ sont les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire par l'équation suivante:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (12)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite sous forme de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$ (concentration initiale en soluté), à condition que $C_0 =$ Reste une constante, on obtient la capacité ultime d'adsorption (q_m) dans le domaine de concentration étudié.

Chapitre 4. Les colorants Textiles

I. Généralités :

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [60].

Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nm) [61]. Cette absorbance est déterminée grâce à un spectrophotomètre qui donne l'absorbance du colorant en fonction d'une longueur d'onde.

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [62].

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [63].

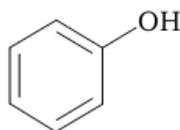
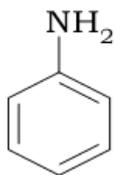
Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [64].

II. Historique :

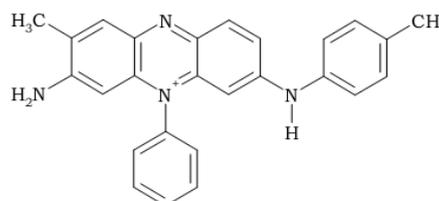
- Egypte ancienne : utilisation de colorants naturels : coloration avec de la garance (rouge), de l'indigo et de la pourpre.
- Amérique précolombienne : utilisation de la cochenille (rouge) et de l'indigo.
- 16ème siècle : utilisation de la cochenille et du campêche (bois riche en tanin d'Amérique tropicale)
- 19ème 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).

Friedlieb Ferdinand Runge (1795 -1867)

- inventeur de la chromatographie sur papier.
- 1834. Isole l'aniline et le phénol (acide carbonique) du goudron de houille.



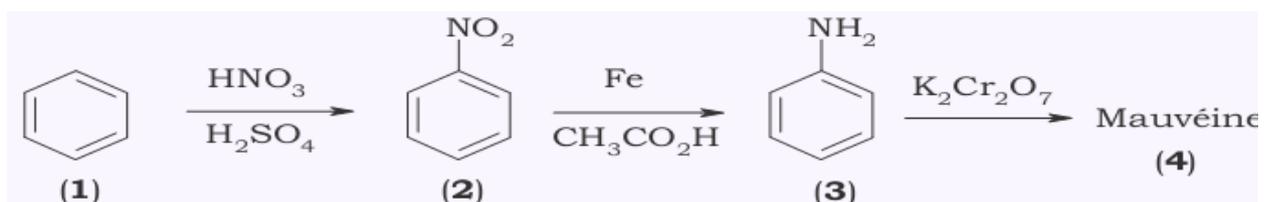
- 1856 : W.H. Perkin synthétise la mauvéine et construit la 1^{ère} grande usine de colorants synthétiques.

Ce que synthétise W.H. Perkin

Le colorant mauve

La mauvéine de W.H. Perkin

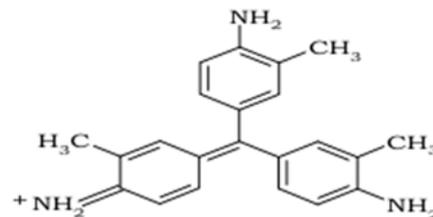
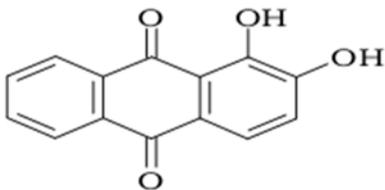
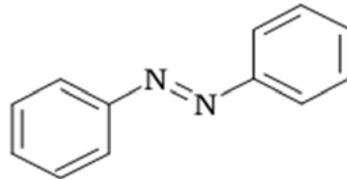
- Essais en teinture
- « Si ce produit ne coûte pas une fortune, c'est la vôtre qui est faite »

**Une synthèse « de rêve »...****Du goudron au prix du platine**

Naissance de l'industrie des colorants de synthèse

L'arc-en-ciel chimique

- 1858. Fuchsine (magenta) : utilisations frauduleuses (vins)
- 1858. Colorants azoïques
- 1869. Alizarine



- 1862 : P. Griess synthétise les 1^{ers} colorants azotés. (par diazotation)
- 1869 : synthèse de l'alizarine (colorant rouge) par G. Graebe et G. Liebermann.

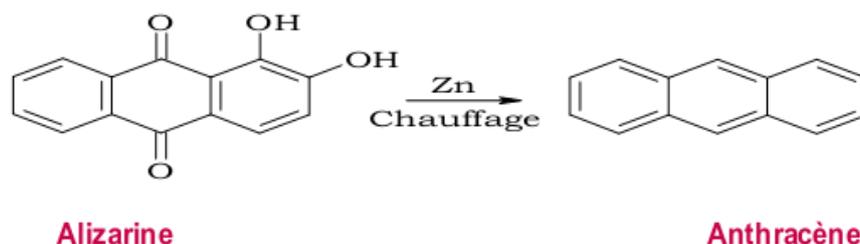
« Garance, c'est le nom d'une fleur »

- 1869 : Première vraie synthèse d'un colorant naturel extrait de la garance (alizarine, 1826).
- 1876 : H. Karo obtient le 1^{er} brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène).
- 1878 : Synthèse totale de l'indigo par A. De Bayer.

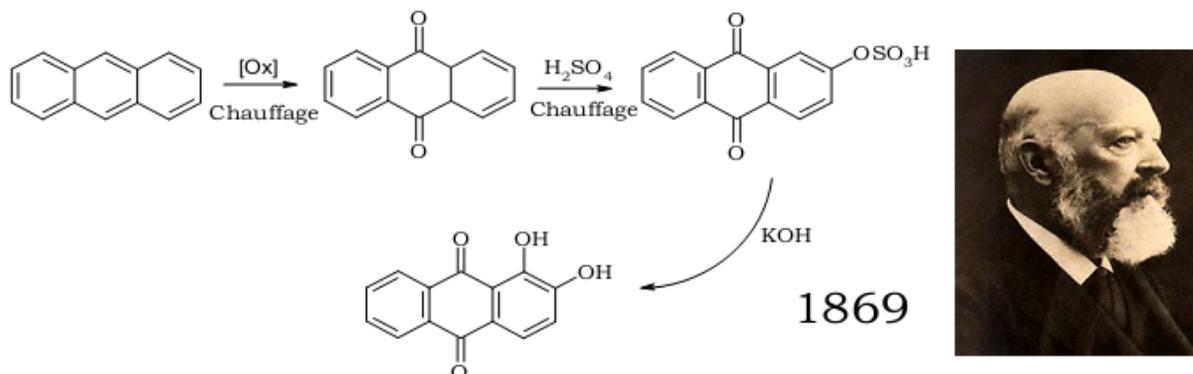


Première synthèse volontaire d'un produit naturel

- Adolf von **Baeyer** (1835- 1917)



• Assistants : Karl **Graebe** (1841 - 1927), Karl **Liebermann** (1842 -1914) et Heinrich **Caro** (1834 - 1910).



[65].

III. Classification des colorants :

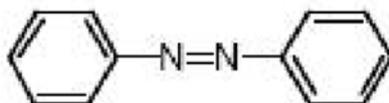
Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (classes chimiques) ou selon leur méthode d'application (classes tinctoriales). L'ouvrage de référence en termes de colorants et pigments est le Colour Index [66].

1. Classification chimique :

Les colorants sont classifiés par rapport aux structures chimiques des colorants et des méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [67].

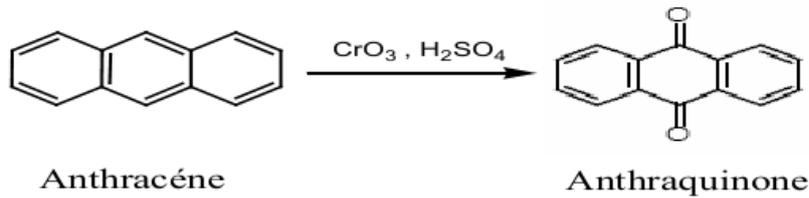
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

❖ **Les colorants azoïques** : Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [68,69].



❖ **Les colorants anthraquinoniques** : sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène prouve que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Leurs

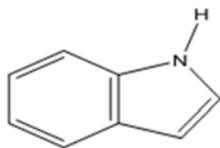
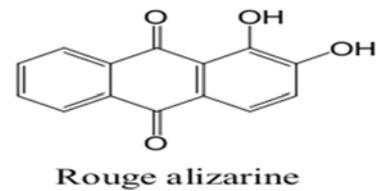
chromophores sont des groupes carbonyles $> C = O$. on les obtient par la substitution de l'atome d'hydrogène H par des groupements hydroxyles et amino.



En particulier, le rouge d'alizarine est obtenu par remplacement de deux atomes d'hydrogène

H par deux groupements hydroxy OH (C.Graebe et G.Liebermann, 1869) [70].

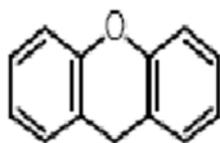
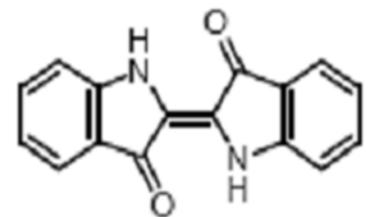
Avec les azoïques, ces types de colorants sont aussi très répandus.



Indole

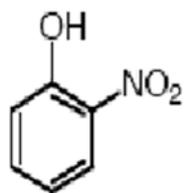
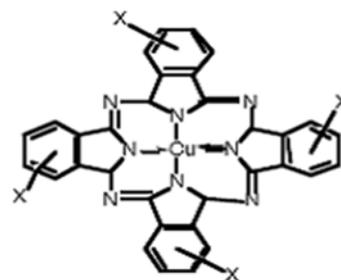
❖ **Les colorants indigoïdes** : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléné, soufré et oxygéné du bleu indigo entraînent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

Leur principe actif est l'indole (composé bi cyclique azoté) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo la couleur indigo (bleu) était obtenue par fermentation en tonneau des plants d'indigotiers en fleurs pendant une durée de 15 heures. Le liquide obtenu s'écoulait jaune et lorsqu'on le frappait il produisait des flocons bleus indigo bruts. L'indigo artificiel a été synthétisé la première fois en 1897.



❖ **Les colorants xanthène** : dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont peu utilisés, mais leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien prouvée.

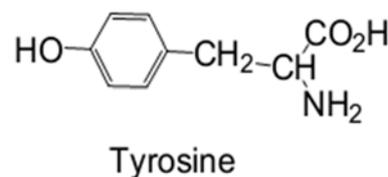
❖ **Les phtalocyanines** : ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



❖ **Les colorants nitrés et nitrosés** : forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (- NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

❖ **La caroténoïdes** : ils concernent les teintures jaunes et rouges et sont constitués de polyterpènes. Parmi eux le β - carotène (C₄₀H₅₆) forme avec ses isomères la provitamine A et se trouve dans les carottes, l'huile de palme, les grains de citrouille, la luzerne, les orties et les brocolis. Cette provitamine est obtenue à partir de ces plantes sèches par l'éther ou le trichloréthylène.

❖ **Les Mélanines** : Ce sont des pigments naturels bruns et noirs résistants dont la structure de base est la tyrosine :
On les trouve dans les cheveux, la peau, les yeux des mammifères et dans les plantes. Ils sont insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la teinture des cheveux et des fourrures [71].



IV. Applications des colorants :

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché. Les colorants ont plusieurs applications, on peut citer entre autres :

- **Industrielles** :

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie. Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché, ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, que l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation (La gamme produite est complète, unique et identifiable. Les supports naturels

(soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants et offrent aux coloristes un vaste champ de possibilités) [72].

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

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment du transport, textiles à usage médicale.....).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).
- Dans l'industrie des cosmétiques et l'industrie agroalimentaire.
- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...

les enduits

- **Alimentaires :**

L'utilisation des colorants dans le domaine alimentaire est très variée. Ils permettent de renforcer la couleur d'un produit mais leur usage est réglementé par une législation stricte et rigoureuse.

L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 t par an), notamment dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans les fruits et légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre.

Ils servent aussi à préparer des peintures, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires (Une alimentation sans additifs est désormais inconcevable. Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme « moins bons ». La couleur, l'aspect et la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments) [73].

V. 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 [74].

1. Toxicité sur la santé humaine:

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [75]. En effet, des chercheurs [76] ont montré que les colorants aminés sont

souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [75]. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) [76]. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [76]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie: ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [77].

D'autres recherches [78] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purpura, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme.

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [79]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs: digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [76].

La granulomatoses pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [76].

2. Toxicité sur les milieux aquatiques:

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [80].

- La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [81].
- Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que: l'augmentation de la DBO₅ et la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [82].



Références bibliographiques

- [1] M. Ferhat., «Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de floculants minéral et biologique », Thèse d'Université Mouloud Mammeri Tizi- Ouzo P. 140, (2012).
- [2] G. Millot., «Géologie des argiles», édition Masson, chapitre 10 et 14, Paris, (1963).
- [3] L.K. Koffi., «Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium», Thèse de doctorat de l'université de Limoges, (2006).
- [4] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau., «Minéralogie des argiles», 1ère édition, Masson, Paris, (1963).
- [5] B. Benguella., «Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution », Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie, (2009).
- [6] C.J.B. Mott., «Clays minerals-An introduction», Catalysis Today, issues 2-3, Vol. 2 199-208, (1988).
- [7] S. Barama., «Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane», Thèse de Doctorat d'Université Houari Boumediene P. 314, (2011).
- [8] N. Bougdah., «Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite», Thèse d' Université 20 Août 55, Skikda, pp 30-32, (2007).
- [9] F. Bouazza., «Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées», Thèse d' Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, pp 9-11, (2012).
- [10] L. Youcef, S. Achour., «Etude de l'élimination des fluorures des eaux de boisson par adsorption sur bentonite», Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 03, Université de Biskra, (2004).
- [11] S. Achour, L. Youcef., «élimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique», Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 02, Université de Biskra, (2003).
- [12] F. AL Mardini., «Etude de l'adsorption du pesticide Brom acil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles», Thèse de doctorat, université de Poitiers, p 80, (2006).
- [13] 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», J. Phys. IV France 122, Hammam-Lif, Tunisie, (2004).

- [14] O. Bouras., «propriétés adsorbants d'argile pontées organophiles: synthèse et caractérisation», Thèse de doctorat d' université de Limoger, p 23- 24, (**2003**).
- [15] J. Mering, S. A.Khan, R.J. Spontak., «Dynamic rheological behavior of DBS-induced poly (oxypropylene) diamines .Eur. Polym. J, 36, 2327-2335, (**2000**).
- [16] L. Le Plluart., «Nanocomposites Epoxyde /amine / montmorillonite: Rôle des interactions sur la formations, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux», thèse de doctorat, Université de Lion, France, (**2002**).
- [17] A. Mathieu-Sicaud, J.Mering, I .Perrin-Bonnet ., «Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations», Bull .Soc .Miner. Cristal,74, 439-455, (**1951**).
- [18] G. Didier., «Gonflement cristallin des montmorillonites», Sa prévision. Thèse Sci: Université Claude Bernard, Lyon, P 109, (**1972**).
- [19] H. Klug, P. et L. E. Alexander., «X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials», New York, J. Wiley 716, (**1967**).
- [20] M. Déribéré, A. Esme, «La bentonite», Paris, Dunod, 224, (**1951**).
- [21] S. Sakrane., « Préparation, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile», Thèse de Magister Université de Ferhat Abbas Stif-1 (ALGERIE), (**2014**).
- [22] M. EI-Batouti, O.M. Sadek, F.F. Assaad, Colloid and Interface Science 259 223, (**2003**).
- [23] S.Touati., « synthèse et caractérisation des hydroxydes double lamellaire de type [Mg-Al] et [Zn-Al] », Mémoire de magister USTO (**2007**).
- [24] B. Velde., Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment, Springer, (**1995**).
- [25] E. Eslinger, D. Peaver., Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM. Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, (**1988**).
- [26] L. Bouna., «Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux», Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, (**2012**).
- [27] B .Makhoukhi ., « Modification de la bentonite par divers sels organiques -application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles», Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen , Algérie, (**2008**).
- [28] Ch .Gertz., Chemical change of oils and fats at elevated temperature .In: fat in the diet, proceeding of the 21th world congress of ISF in the Hague .PJ Barnes and associateds .Bridgewater (UK)11-16, (**1995**).

- [29] Y.V. Dumskii, K.E Gaitov ,O.I Soletskii, G.F Cherednikova , S.Y Dumskii ,T.V Dochkina., By- products from production of fuels and lube oils . New possibilities for utilization JAOCS, 43, 6, 449-452, (2007).
- [30] A.M. Nikanorov ,A.G. Stradomskaya .,Chronic pollution of freshwater bodies :Data on accumulation of pesticides, oil products ,and other toxic substances in bottom deposits .JAOCS,34,3,314-320, (2007).
- [31] J.Q. Jiang ,C Cooper ,S Ouki., «Comparision of modified montmorillonite adsorbents ,part I: preparation, characterisation and phenol adsorption chemosphere», 47, 711-716, (2002).
- [32] D.C. Adriano., «Trace elements in the environment. Springer Verlag, New York, (1986).
- [33] J. E. Fergusson., Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants». New Zetland journal of science. vol 23, p2830, (1980).
- [34] E. Fourest., «Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés», Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France, (1993).
- [35] D. Uverneuil, B. Fnouille, C. Chaffot., «Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents», Edition LVOISIER, (1997).
- [36] J. M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille., «Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques», Rapport final, INERIS DRC-MECO- 2004-59520, (2005).
- [37] B. Mmdjahed., « Etude expérimentale et théorique du procédé d'extraction et du transport de cations métalliques à travers une membrane liquide supportée, liquide-liquide et liquide-solide», Thèse de Doctorat de L'Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, (2014).
- [38] C. S. G. Phillips, R. J. P. Williams, V. Hérault., Chimie minérale, Tome II, Métaux. Paris, (1971).
- [39] H. Benhaddou ., «Séparation et pré-concentration du Ni(II) et du Co(II) par la technique de membrane liquide», Thèse de magistère, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2014).
- [40] Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire rapport d'évaluation. Le chrome et ses composés, (1994).
- [41] J. Chivot., «Thermodynamique des produits de corrosion»; andra Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, (2004).

- [42] E. Nieboer, A.A. Jusys, *Biologic Chemistry of Chromium*, in: *Chromium in the Natural and Human Environments*, J.O. Nriagu, E. Nieboer (eds.), J.Wiley & Sons, New York, p. 21-79, (1988).
- [43] S. De Flora, M. Bagnasco, D. Serra, P. Zanicchi., *Genotoxicity of Chromium Compounds. A Review*, 238,99-172, (1990).
- [44] T. Sorahan, D.C.L. Burges, J.A.H. Waterhouse., *A Mortality Study of Nickel/chromium Platers*, *Brit. J. Ind. Med.*, 44,p 250-258, (1987).
- [45] N. Sedira., «Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes». Thèse de magister Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2013).
- [46] I. Gaballah, G. Kilbertus., *Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks*, *J. Geochemisry Exploration*. V 62 ,241-286, (1998).
- [47] M .Abbas., «Valorisation Du Noyau D'abricot Dans La Dépollution Des Eaux», Thèse de Doctorat Université M'Hamed Bougara Boumerdes. P.(205), (2015).
- [48] C.E. Chitour., *physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz solide 2ème édition augmentée*, (OPU), (2004).
- [49] G.N. White, JB. Dixon, R.M .Wearver, A.C. Kunkle, *sedimentary structure in gray of Georgia. Clays and Clay minerals*, 40, p 555-560, (1992).
- [50] S. Magali., «Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphérique d'origine sidérurgique» Université Paul Cézanne aix-Marseille III. France, (2007).
- [51] S. Lajoie ., « Enlèvement du phosphore des eaux usées par marais épurateurs construite» mémoire pour obtention du grade de maitres des sciences de l'université de Laval, (1999).
- [52] K.A. Krishman ; T-S. Anirudhan, *Water SA* 29 ,147, (2003).
- [53] S. Langeren., «—About the theory of so-called adsorption of soluble substances| Handler», *Vol. 24*, 1-39, (1898).
- [54] Y.S. Ho; G. McKay., « —Kinetic model for lead (II) sorption onto peat| *Adsorp». Sci. Technol.*, 16, 1-39, (1998).
- [55] Y.S. Ho.,« —Second order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non linear methods». *Water. Res.*40, 119-125, (2006).
- [56] H. Moulessehou., «fonctionnalisation de la bentonite traitement et application des colorants et colorants pour mordants », Thèse de magister, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2015).

- [57] R. Desjardins., Traitement des eaux 2^{ème} Edition, Revue et Améliorée de l'école polytechnique de Montréal, (1997).
- [58] I. Langmuir., «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum», Journal Am. Chem. Soc, V 40, 1361-1403, (1918).
- [59] H.M. Freundlich., «Over the adsorption in solution», J. Phy. Chem, V 57, 385-470, (1906).
- [60] J. MAJAULT., « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles., (1961).
- [61] Marjorie C., Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris., (1977).
- [62] J.A. Moore, «Chimie organique moderne, travaux pratiques», MASSON., (1975).
- [63] K. Mehdjoubi, M.Belmimouni., « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités», Université de Tlemcen., (2010).
- [64] F. Ramade., « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris., 110, (2000).
- [65] De la molécule au médicament un panorama de la chimie contemporaine. ESPCI., (25 juin 2008)
- [66] Colour Index, Society of Dyers and Colourists.
- [67] H. Breuer., « atlas de la chimie ». Librairie Générale Française., (2000).
- [68] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber., «Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface». Appl. Surf. Sci., 167, p 51-58, (2000).
- [69] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann., «Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported». J. Photochem.Photobiol. A: Chem., 158, p 27-36. (2003).
- [70] (UMLV) Université de Marne - la - Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – (2004)
Origine: <http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL : 2T<http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF-2T>.
- [71] M.L. Josien, N. Fuson, J. M.Lebas, T. M.Gregory, J. Chem. Phys., 21, p 331, (1952).
- [72] J. A Ghautier, J. G. Kiger, F. Pellerin., « Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire ». Mises au point de chimie analytique, Paris, Masson, (1964).
- [73] M. St. C. Flett., «The application of infra-red spectroscopy to structural problems in the anthraquinone field». J. Chem. Soc., p 1441, (1948).
- [74] A.Boulal, M.Bouachema., « Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation ». Thèse de master, Université Mohamed Boudiaf Oran, (2014).

- [75] A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).
- [76] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, «Précis de médecine du travail». 5^{ème} Edition Masson, 838-845, (1987).
- [77] C. Bliefert, R. Perraud, «Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets». Editions de boeck, Bruxelles, 10, (2004).
- [78] L. Hansser, «Tartrazine on trial». *Fd. Chem. Toxicol.* 22, 1019-1026, (1984).
- [79] T. Norseth, «The carcinogenicity of chromium». *Environ. Health prespect*, 15, 255-270, (1981)
- [80] H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto, «Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon ». *Langmuir*, 15, 5997-6003, (1985).
- [81] G. Bringmann, R. Kuhn,. *Ges. Ing*, 80, 115-120, (1959).
- [82] V.J.P. Poots, G. Mckay, J.J. Heal, «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II». *J. Water Wood Research*. 10, 926-935, (1978).

Partie Expérimentale

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

I. Synthèse d'un sel de bisimidazolium

1. Les réactifs utilisés pour la synthèse

1) α - α' -dichloro-p-xylène ($C_8H_8Cl_2$) (ACROS-Organics, 98%)

Point de fusion : 100°C; Point d'ébullition : 254°C; Masse molaire : 175,06 g/mole

2) n-méthyl imidazole

Point d'ébullition : 198°C; Masse molaire : 82,11 g/mole ; $d= 1,030$

2. Mode opératoire général

La procédure générale pour la synthèse des différents sels de bisimidazolium consiste à réagir sous reflux le bis-(chlorométhyle) benzène avec les imidazoles dans le diméthyleformamide (DMF) comme solvant avec un rapport molaire égal à 1:2 respectivement. Dans les conditions de chauffage classique, le mélange est chauffé sous agitation à une température de 120°C pendant 6h.

3. Technique d'analyse de sel organique

- RMN 1H et ^{13}C

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

- IRTF

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum one, équipé d'un accessoire ATR. Les bandes d'absorption sont exprimées en (cm^{-1}).²AQW

II. Préparation des adsorbants

1. Composition de la bentonite

L'argile utilisée est une montmorillonite naturelle extraite de gisement de Roussel provenant de Maghnia (Algérie). La composition chimique est donnée dans le tableau suivant:

Tableau 5: *Composition chimique de la bentonite naturelle de Magnia (% en poids).*

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

PAF: perte au feu à 900 °C.

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

2. Préparation de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homo ionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques, dont le procédé de purification consiste en un broyage des particules de la bentonite de diamètre 10 µm, ensuite une dispersion d'une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'une solution tampon acétate de sodium afin de dissoudre le fer (oxyde) qui forme des agrégats avec des particules de bentonite, dont les sulfures de fer, hydroxydes et oxydes d'aluminium déposés sont éliminés par lavage à HCl; à la fin une oxydation par H₂O₂ permettant une réduction de la matière organique; la bentonite ainsi obtenue est mise sous forme sodique par échange d'ions, par contact répétés avec une solution NaCl (0.5 M). Ainsi, La fraction granulométrique de cette bentonite dont la taille des particules est inférieure à 2 µm est séparée par sédimentation, correspondant à la montmorillonite homo-ionique, sodique.

- Diffraction des rayons X (DRX)

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

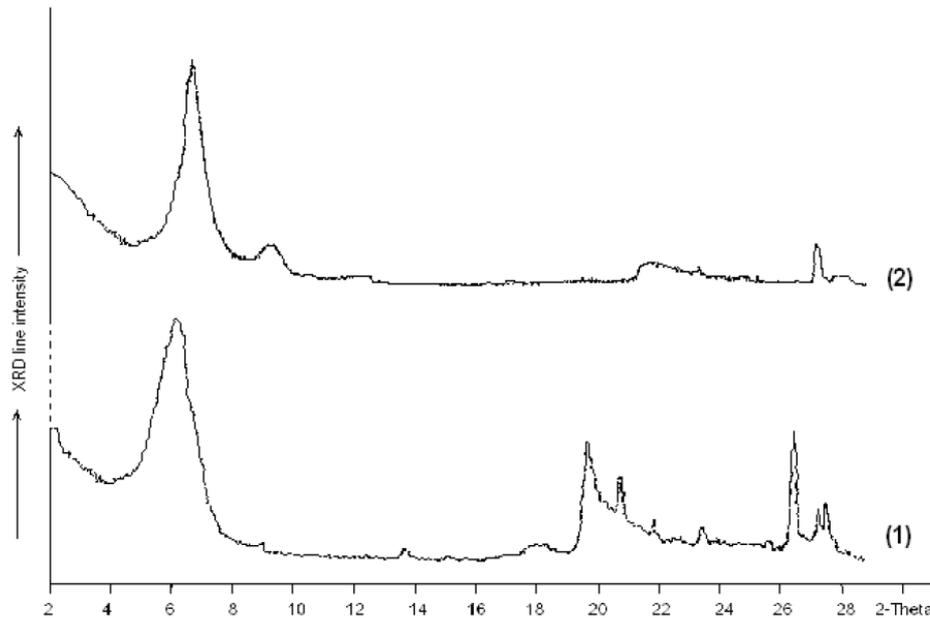


Figure 19: *Diffractogramme de la bentonite avant et après purification*
 (1) bentonite naturelle, (2) bentonite sodique.

Les diffractogrammes des bentonites confirment réellement une bonne purification de la bentonite avec:

- ❖ une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 26,8^\circ$
- ❖ une intensification de certaines raies localisées à $2\theta = 5,7$ et 29°
- ❖ apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers $2\theta = 15^\circ$ et 17° .

Nous remarquons aussi que la distance réticulaire a subi une baisse (elle passe de $14,5 \text{ \AA}$ dans la bentonite naturelle à $12,8 \text{ \AA}$ dans la bentonite purifiée). Cette baisse est due au départ des cations Ca^{+2} , Mg^{+2} et K^+ , remplacés par Na^+ de rayon atomique plus petit.

3. Modification des bentonites

Pour la modification des bentonites par les bis-imidazolium, le protocole suivant a été adapté :

- dans un ballon de 100 ml, on agite 4 g de bentonite sodifiée et 40 ml d'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une suspension (boue).
- La quantité nécessaire de sel de bis-imidazolium qui assure la stoechiométrie surfactant/argile égale à 2 CEC est ajoutée. La valeur de CEC de notre bentonite est égale à 91 meq /100 g.

- On laisse le mélange pendant 24 h à température ambiante.
- Après l'opération de pontage, les bentonites sont récupérées par filtration sous vide, lavées en deux étapes : d'abord 6 fois avec l'eau distillée et ensuite 6 fois avec le mélange eau/éthanol (50/50 en volume). La présence d'ion chlorure est vérifiée par une solution de nitrate d'argent.
- Après lavage, la bentonite est séchée à 60 °C pendant 24 heures et puis elle est broyée.

4. Caractérisation des Organo-bentonite

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

DRX:

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

IRTF:

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

ATG:

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

BET:

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

III. Etude de l'adsorption des métaux sur les argiles

La rétention des ions métalliques, présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions, et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail comme une technique de dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds tel que le chrome (III) et le nickel(II).

1. Choix des métaux à étudier

Les éléments qui ont permis d'orienter le choix des métaux à étudier sont les aspects toxiques et environnementaux. Donc, il nous a paru intéressant d'étudier l'adsorption d'un certain nombre de cations métalliques, tels que le chrome(III) et le nickel(II).

- Le chrome sous forme $\text{Cr}(\text{Cl})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ MM = 266,45 g.mol⁻¹ [MERCK].
- Le nickel sous forme $\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ MM = 237,61 g.mol⁻¹ [CARLO ERBA].

2. Préparation des solutions

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption des métaux sur l'argile nous avons préparé des solutions mères de chaque métal à une concentration 20 mg.L⁻¹ (ppm).

3. Techniques d'analyses

3.1. Test en BATCH

Les essais en batch sont largement utilisés dans le domaine des sols pollués. Ils étaient initialement conçus pour déterminer certains paramètres physico-chimiques du sol comme le pH et la capacité d'échange cationique, et dont le principe consiste à mettre en contact une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Ils sont généralement destinés à étudier la cinétique du mouvement (temps de lixiviation) et à déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption. Parmi les avantages des expériences en batch, on peut citer :

Essai simple ; facilité de mise en œuvre ; mode opératoire rapide ; cout relativement faible.

Alors que l'inconvénient majeur de ces essais réside dans le fait que le processus général du système est très loin des conditions réelles sur site [1, 2].

4. Optimisation des conditions d'adsorption des ions métalliques sur la bentonite

Pour améliorer le pouvoir d'adsorption de la bentonite sodique et la bentonite modifiée vis-à-vis des ions métalliques de chrome (III) et de nickel (II), nous avons opté à l'optimisation des conditions opératoires suivantes : temps de contact, volume de la phase aqueuse, vitesse d'agitation, concentration initiale du métal, pH et température.

A la fin de chaque opération d'adsorption, la solution a été filtrée par centrifugation à vitesse de 2700 tr/min pendant 10 minutes ensuite dosée par spectrophotomètre d'absorption atomique, dans le but de déterminer la concentration résiduelle des ions métalliques.

4.1. Temps de contact

Pour étudier la cinétique d'adsorption sur la bentonite sodique et la bentonite modifiée, des volumes (18mL) de la solution artificielle de métal à concentration initiale égale à 20 ppm sont mélangés avec des masses 0,015 g du solide. L'ensemble est agité à une vitesse de 700 tr/min pendant différents temps de contact variant de 0,5 minutes jusqu'à 180 minutes. L'adsorption est effectuée à un pH initial de solution et à température ambiante (22 ± 2 °C).

4.2. Vitesse d'agitation

Etant donné que la vitesse d'agitation joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption, nous avons opté pour l'optimisation de ce paramètre en introduisant des masses de la bentonite sodique (0,015g) dans des volumes (18mL) de la solution artificielle de métal dont la concentration initiale égale à 20 ppm et en agitant à différentes vitesses (100, 300, 500, 700, 900 et 1100 tr/min) pendant un temps d'équilibre. Aucun ajustement de pH n'a été effectué et la température a été maintenue à (22 ± 2 °C).

4.3. pH

Pour l'optimisation du pH, des masses de la bentonite sodique (0,015g) a été introduite dans des volumes (18mL) de la solution artificielle de métal dont la concentration initiale égale à 20 ppm. L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH ; l'ajout d'HCl et/ou NaOH permet d'ajuster le pH, et sous une agitation de 700 tr/min pendant un temps d'équilibre. L'adsorption a été effectuée à température ambiante (22 ± 2 °C).

4.4. Température

Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption des ions métalliques, nous avons mélangé des masses (0,015g) de la bentonite sodique avec des volumes de 18mL de la solution artificielle de métal dont la concentration initiale égale à 20 ppm. L'adsorption s'est déroulée à des températures variées; 22, 28, 42 et 53°C ; sous une vitesse d'agitation de 700 tr/min pendant un temps d'équilibre. L'adsorption est effectuée à pH naturel de la solution.

4.5. La concentration initiale de la solution

L'effet de la concentration initiale en métaux lourds a été étudié en agitant à une vitesse d'agitation égale à 700 tr/min ,18ml de la solution artificielle de métal, au pH de la solution, mélangé avec (0,015 g) de la bentonite sodique ou la bentonite modifiée et à températures ambiante (22 ± 2 °C), pendant un temps d'équilibre, les concentrations choisies sont :

4,6,8,14, 16, et 20 ppm.

4.6. Effet de volume de la phase aqueuse

Pour étudier l'effet de volume de la phase aqueuse; on a mélangé des masse (0,015) g de la bentonite sodique ou la bentonite modifiée avec différents volumes (12mL, 15mL, 18mL, 24ml, 27ml, 30ml, et 33mL) de la solution artificielle de métal à concentration initiale (20ppm). L'ensemble est agité à une vitesse de 700 tr/min pendant un temps d'équilibre. L'adsorption est effectuée à pH naturel de solution et à température ambiante (22 ± 2 °C).

5. L'adsorption du mélange binaire sur la bentonite

L'adsorption du nickel et du chrome dans des solutions binaires à des concentrations égales (20 ppm) est réalisée dans les mêmes conditions optimales pour une mono-adsorption.

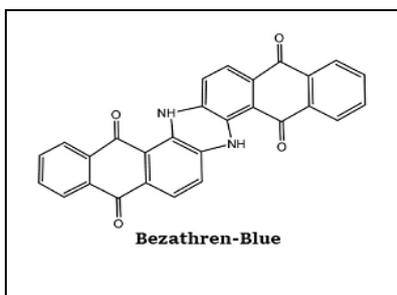
- Masse de la bentonite $m = 0,015$ g
- Vitesse d'agitation (V_{ag}) : 700tr/min
- pH du milieu : 4,11
- Température (T°) : (22 ± 2 °C)
- Concentration initiale du mélange binaire : 20 ppm / 20 ppm.

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

1. Choix des Colorants :

Les colorants textiles utilisés dans ce travail sont des colorants anthraquinoniques, ont été fournis par le complexe Textile Industriel de Sebdou.

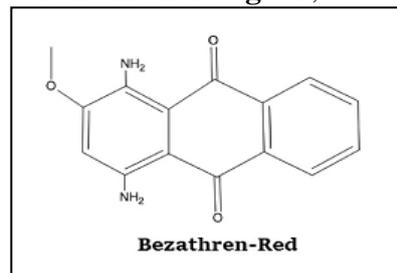
-Bezathren-Bleu: Dinaphthol [2,3-*a*:2,3-*h*] phenazine-5,9,14,18(6*H*,15*H*)-tetraone.



Formule brute : $C_{28}H_{14}N_2O_4$

Masse Molaire : 442.10 g/mol

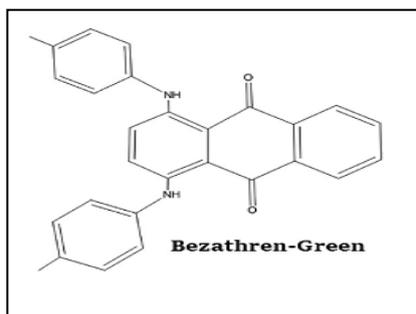
- Bezathren-Rouge: 1, 4-diamino-2-methoxyanthracene-9,10-dione.



Formule brute : $C_{15}H_{12}N_2O_3$

Masse Molaire : 268.27 g/mol

- **Bezathren-Vert:** 1,4-bis (*p*-tolylamino) anthracene-9,10-dione.



Formule brute : $C_{28}H_{22}N_2O_2$

Masse Molaire : 418.49 g/mol

2. Réalisation d'adsorption :

2.1. Préparation des solutions :

Les solutions mères pour les trois colorants (1000 mg/L) ont été préparées par dissolution de 1000 mg de colorant poudre dans 1L d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage du colorant ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles.

2.2. Procédé d'adsorption :

L'adsorption des colorants est réalisée dans des erlenmeyers de 50 mL. Un volume bien déterminé de la solution de colorant adsorbé est mis en contact avec une quantité pesée de bentonite sodique, pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de la vitesse d'agitation etc... A la fin de chaque opération d'adsorption, la solution a été filtrée par centrifugation à vitesse de 2700 tr/min pendant 10 minutes, puis la phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

2.3. Optimisation des conditions d'adsorption des ions métalliques sur la bentonite

Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leur effet sur la capacité de sorption, et qui sont: temps de contact, volume de la phase aqueuse, vitesse d'agitation, concentration initiale de la solution colorée, pH et température.

2.3.1. Détermination du temps d'équilibre

La détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre le maximum d'adsorption se fait par une étude cinétique.

Pour cela, on prend des erlens de 50 mL dans lesquels on introduit la même quantité de la bentonite sodique (0,05 g) et on ajoute 10 mL d'une solution contenant le colorant (le Bezathren-Bleu et le Bezathren-Vert) de concentration 50 mg/L. Dans le cas de Colorant

Bezathren rouge on a mis en contact 15 mL de solution contenant le colorant de concentration 50 mg/L avec 0.03 g de bentonite sodique.

Les mélanges ainsi obtenus ont été agités à l'aide d'un agitateur magnétique multipostes pendant une durée de temps déterminée et différente pour chaque mélange. L'adsorption est effectuée à un pH initial de solution et à température ambiante (22 ± 2 °C). Pour chaque mélange on calcule le rendement d'adsorption et on trace la courbe qui donne le rendement d'adsorption en fonction du temps.

2.3.2. Effet de la concentration

Diverses concentrations de solutions contenant le colorant ont été préparées dans des erlens de 50 mL et mélangées chacune avec la Bt-Na⁺ de même masse et mises sous agitation de 700 tpm pendant un temps d'équilibre. Les deux phases sont séparées et des prélèvements ont été faits pour l'analyse avec UV-Visible

2.3.3. Effet du pH initial de la phase aqueuse

Dans des erlens on introduit une masse de la bentonite sodique et on y ajoute 10 mL de solution contenant le colorant Bleu ou Vert ou bien 15 mL de solution contenant le colorant Rouge. L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH ; l'ajout d'HCl et/ou NaOH permet d'ajuster le pH, et sous une agitation de 700 tr/min pendant un temps d'équilibre. L'adsorption a été effectuée à température ambiante (22 ± 2 °C). Après que le temps soit écoulé, des prélèvements de la phase aqueuse sont effectués pour analyse sur UV-Visible.

2.3.4. Effet de la température

Dans des béchers, on introduit les mêmes quantités de la Bt-Na⁺, ensuite on ajoute les mêmes volumes de solutions contenant le colorant de concentration 50 ppm sous une agitation de 700 tpm pendant un temps d'équilibre, mais à différentes températures. Pour cela on utilise une plaque agitatrice chauffante avec régulateur de température. Une fois l'équilibre atteint la phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

Partie I. PREPARATION DES BENTONITES

Chapitre 1. Préparations de la bentonite sodique

1. Prélèvement et préparation des échantillons

1.1. Prélèvement des échantillons

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

1.2. Concassage, Séchage et broyage

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires suivantes :

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

2. Purification et sodification de la bentonite

Pour la purification de la bentonite, 120 g de bentonite sont dispersés dans un bécher de 5 L contenant 1,5 L d'eau distillée sous agitation pendant 15 minutes [42]. On ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium 0,3 M, bicarbonate de sodium 1 M et chlorure de sodium 2 M) à $\text{pH} = 7,3$.

Le mélange est chauffé sous agitation à une température de 75°C pendant 20 minutes. On ajoute ensuite lentement 15 g de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Après 15 minutes d'agitation, l'autre moitié de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ est ajoutée, soit 15 g.

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

Après centrifugation, la bentonite est redispersée dans 2,5 L d'eau oxygénée (H_2O_2 : 10 volumes) pendant une nuit, puis chauffée à 70°C pendant 30 minutes pour éliminer la matière organique, (une quantité de Fe^{+2} pourrait être réoxydée en Fe^{+3}).

L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois par une solution NaCl (0,5 M). Par échange d'ions, on obtient la bentonite sodique. Les ions Cl^- gênants sont éliminés par lavage à l'eau permutée (3 fois). La conductivité des eaux de lavages mesurée à l'aide d'un conductimètre diminue en fonction du nombre de lavages. Un test à AgNO_3 confirme l'absence des ions Cl^- .

La fraction de bentonite dont la taille des particules est inférieure à $2\mu\text{m}$ est recueillie par sédimentation au bout de huit heures.

La bentonite- Na^+ recueillie est séchée à 60°C à l'étuve pendant 3 jours, puis stockée pour usage ultérieur [42].

3. Propriétés des bentonites brute et sodifiée

3.1. Analyses chimiques

Les tableaux 6-a et 6-b montre les résultats de l'analyse chimique des bentonites naturelle et purifié.

Tableau 6-a: Analyses chimiques des bentonites

Oxydes	Bentonite brute (%)	Bentonite sodifiée (%)
SiO_2	61,0	62,4
Al_2O_3	16,10	17,33
Fe_2O_3	2,80	1,2
MgO	3,53	2,56
CaO	3,15	0,81
Na_2O	1,50	1,59
K_2O	1,60	1,50
MnO	0,04	0,04
TiO_2	0,22	0,20
$\text{H}_2\text{O} +$	10,16	12,37
Total	100,01	100,0

Tableau 6-b : Analyse chimique de bentonite brute

Eléments en trace	Bentonite brute (%)
Ba	210
Sr	160
Cu	20
Pb	35
Zn	70
S	270
SO_4	810

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

La bentonite sodifiée contient un pourcentage important de sodium comme le montre le tableau 6. Le tableau 7 montre la variation de la teneur des principaux constituants après la purification.

Tableau 7: Variation de la teneur des oxydes après la purification

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

Les bentonites de Roussel ont tendance à perdre entre 20 à 30% de leur potassium, la perte étant plus ou moins proportionnelle au taux de sable. Leur gain en eau de cristallisation est appréciable. Ces observations suggèrent une perte en feldspaths.

Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire silice sur alumine varie entre 3,2 (substitution maximale de Si⁴⁺ par Al³⁺) et 4,8 (substitution maximale d'Al³⁺ par Mg²⁺).

Donc, dans une tentative d'évaluer le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite, à partir de sa composition chimique seulement, le rapport molaire silice sur alumine peut être utile en tant qu'indice qualitatif. Le tableau 8 montre les valeurs de ce rapport pour la bentonite brute et purifiée.

Tableau 8 : Rapport molaire silice sur alumine des bentonites

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

D'après le tableau 8 on remarque que le degré de pureté de la bentonite purifié est meilleur par rapport à la bentonite brut donc les résultats confirme la purification de notre Bentonite

3.2. Analyses minéralogiques

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

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

Cependant, ces pics de faible intensité peuvent être groupés pour coïncider avec les diffractogrammes standards de plusieurs autres minéraux qui sont normalement rencontrés dans la bentonite tels que chlorite, illite, etc. Le tableau 9 montre les résultats de ces analyses.

Tableau 9: Répartition des minéraux contenus dans la bentonite

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

D'après ces résultats on note :

La bentonite que nous avons utilisée renferme un taux élevé de montmorillonite indice indiquant la pureté de la bentonite (75–80%) et une faible teneur en quartz libre (5–10%), donc elle est de meilleure qualité.

La présence de verre volcanique (une roche similaire à la rhyolite avec des grains fins : sable, feldspath, biotite.....) est très nuisible à la qualité de la bentonite. D'après le tableau, la bentonite de Roussel présente une teneur faible en verre volcanique....

3.3. Capacité d'échange des cations

La capacité d'échange cationique de la bentonite est une caractéristique intrinsèque qui ne dépend que de la structure de la bentonite et du pH de la suspension. Nous l'avons déterminée sur notre bentonite pour savoir par la suite la quantité de matière organique à faire adsorber par le minéral.

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

Comme base de comparaison, un échantillon de bentonite API a également été testé. Le tableau 10 montre les résultats obtenus pour la capacité totale d'échange des cations ainsi que pour le dosage des différents cations échangeables et/ou de sels solubles.

Tableau 10: Capacité d'échange cationique et dosage des cations

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

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

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

3.4. Analyses BET (Surface spécifique)

La valeur de la surface spécifique mesurée pour l'échantillon montre que la surface spécifique de la bentonite de Roussel est très importante par rapport aux autres bentonites des carrières de Hammam Bouhrara (tableau 11) [42].

Tableau 11: Surface spécifique de la Bentonite-Na⁺

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

3.5. Analyses granulométriques

Les argiles sont des roches polydispersées c'est-à-dire que leurs particules ont une grande gamme de granulométrie. C'est une caractéristique exprimant la dépendance de la teneur en particules à leur dimension.

Il faut noter qu'il existe une différence entre la granularité et la granulométrie. La première notion envisage à la fois leur dimension, teneur et forme mais la deuxième ne tient pas compte de la forme de graine.

Tableau 12: Analyse granulométrique des bentonites

Dimension (µm)	70	60	50	40	30	20	10	5	3	2
% Passant cumulatif	100	100	100	97	91	78	50	26	17	11

Ces résultats des analyses montrent que la bentonite de Roussel présente un pourcentage élevé en particules inférieur à 1 micron ; cette dimension représente les particules colloïdales (Micelle) qui assure la rhéologie de la bentonite. Ces résultats seront confirmés par l'analyse de (Colloïdalité).

3.6. Analyses physico-chimiques

Dans le but de construire une idée claire sur les utilisations possibles pour notre bentonite, des analyses physico-chimiques ont été effectuées.

Les analyses effectuées sur la bentonite montrent que la bentonite de Roussel possède des bonnes caractéristiques rhéologiques (viscosité, indice de gonflement et pourcentage de colloïdalité).

Tableau 13: Propriétés physico-chimiques et rhéologiques de la bentonite naturelle

Paramètre / Echs.	Viscosité (cp)	Viscosité L ₆₀₀ (cp)		Viscosité L ₃₀₀ (cp)		Humidité (%)	I.G	pH	Colloïdalité
		Im	16 h	Im	16 h				
Roussel	4	9	15	5	11	18,10	10	7,23	67

4. Conclusion

D'après les différentes analyses, on remarque clairement que la bentonite de Roussel a donnée des meilleurs résultats. Elle renferme un taux élevé de montmorillonite (75-80%), une faible teneur en quartz libre (5-10%) et présente aussi une teneur faible en verre volcanique.

La bentonite de la carrière Roussel est très sodique. Le sodium occupe environ 31% des sites échangeables dans la bentonite de Roussel, c'est pourquoi cette bentonite serait potentiellement activable à la soude.

La bentonite Roussel présente un pourcentage élevé en particules inférieur à 1 micron, ce qui assure un bon comportement rhéologique de cette bentonite.

Ces caractéristiques favorisent l'utilisation de cette bentonite dans plusieurs domaines : Pelletisation du minerai de fer, boues de forage pétrolier, liant des sables de moulage dans les fonderies, absorbant, charge des (pesticides - engrais - aliments de bétail et amendement des sols), injection des sols dans les barrages, construction et autres usages (charges, céramique et réfractaires).

Dans notre travail, nous avons utilisé la bentonite de Roussel pour l'étude des applications suivantes :

- ❖ Adsorbants (traitement des eaux et milieu d'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds).
 - adsorption par une bentonite sodique.
 - adsorption par une bentonite modifiée par un sel organique.

Chapitre 2. Préparations de la bentonite organiquement modifiée**I. Synthèses du sel de bisimidazolium****1. Introduction**

Les sels de bis-imidazolium sont des produits organiques facilement synthétisés et stables à l'air. De plus, les catalyseurs sont très stables thermiquement, et sont peu sensibles à l'hydrolyse et envers les oxydants. Ceci est dû à la remarquable stabilité de la liaison métal-carbène [3]. Dans l'intention de préparer de nouveaux matériaux hybrides (organique - inorganiques), nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un nouveau cation de sel de bis-imidazolium.

2. Mode opératoire général

La procédure générale pour la synthèse de sels de bis-imidazolium consiste à réagir sous reflux le bis-(chlorométhyle) benzène avec le méthyle imidazole dans le diméthyleformamide (DMF) comme solvant avec un rapport molaire égal à 1:2 respectivement. Dans les conditions de chauffage classique, le mélange est chauffé sous agitation à une température de 120°C pendant 6 heures.

- Le chlorure de bis (methylimidazolium)phenylenebis(methylene)**- Mode opératoire :**

On mélange (1.64 g; 20 mmol.) de 1-méthyle imidazole avec (1.748 g; 10 mmol.) de dichloro-xylène-bis (chlorométhyl)benzene dans un reflux de DMF (40 ml) pendant 6 heures sous une température de 120°C. Un précipité de sel se forme à chaud et après refroidissement, la solution est filtrée sous vide et le solide sera lavé avec l'éther sec (100 ml). Enfin, le solide est séché sous vide (20°C) pendant 1 heure.

3. Schéma de la réaction

La figure 20 indique la réaction de synthèse du sel de dichlorurephénylène bis-(méthylène) bis (1-méthyl-1H-imidazol-3-ium).

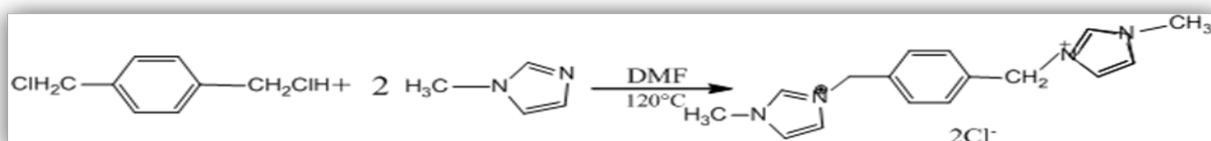
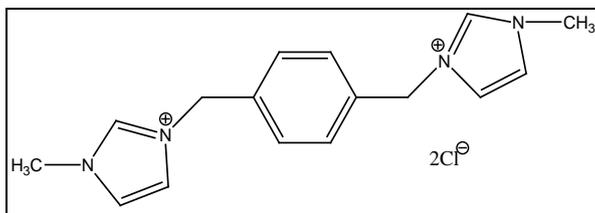


Figure 20: la réaction de synthèse du sel de dichlorurephénylène bis-(méthylène) bis (1-méthyl-1H-imidazol-3-ium.)

4. Caractérisations du produit de synthèse

-Produit de synthèse:

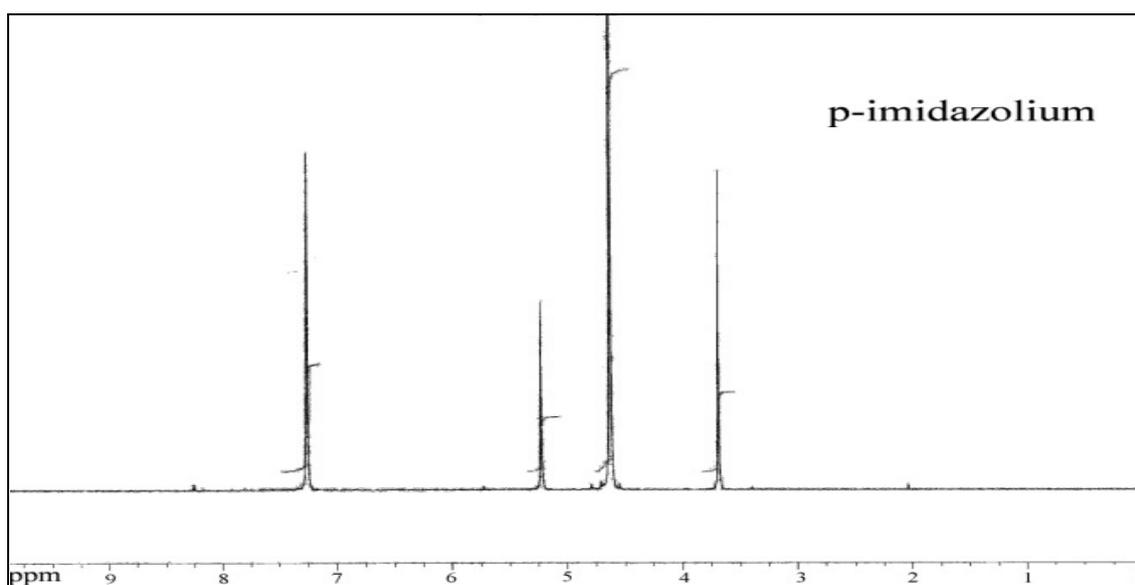
3,3'-(1,4-phenylenebis(methylene)bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium))



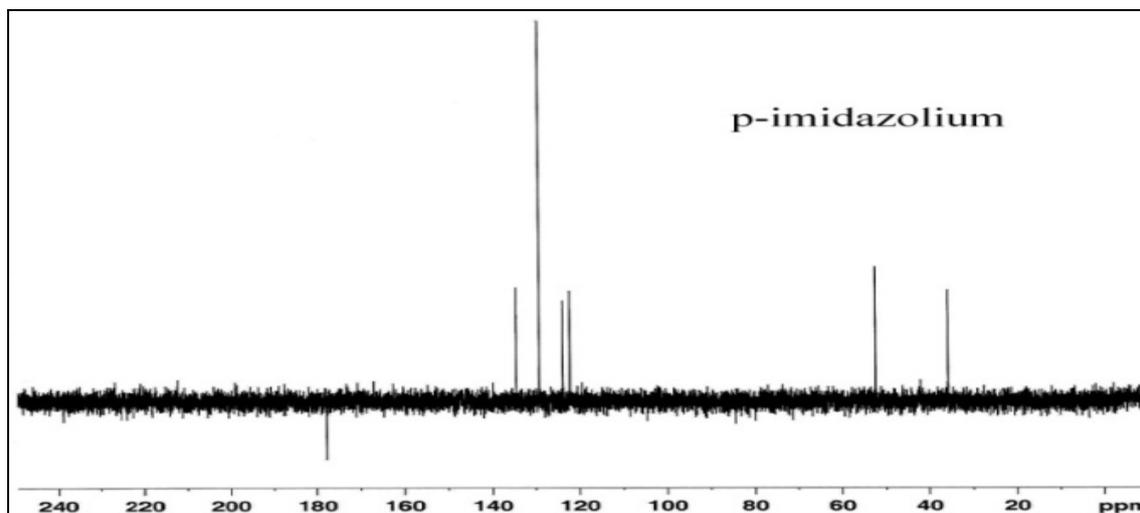
Masse molaire : 339.26 g.mol⁻¹ (C₁₆H₂₀N₄Cl₂)

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

RMN ¹H:

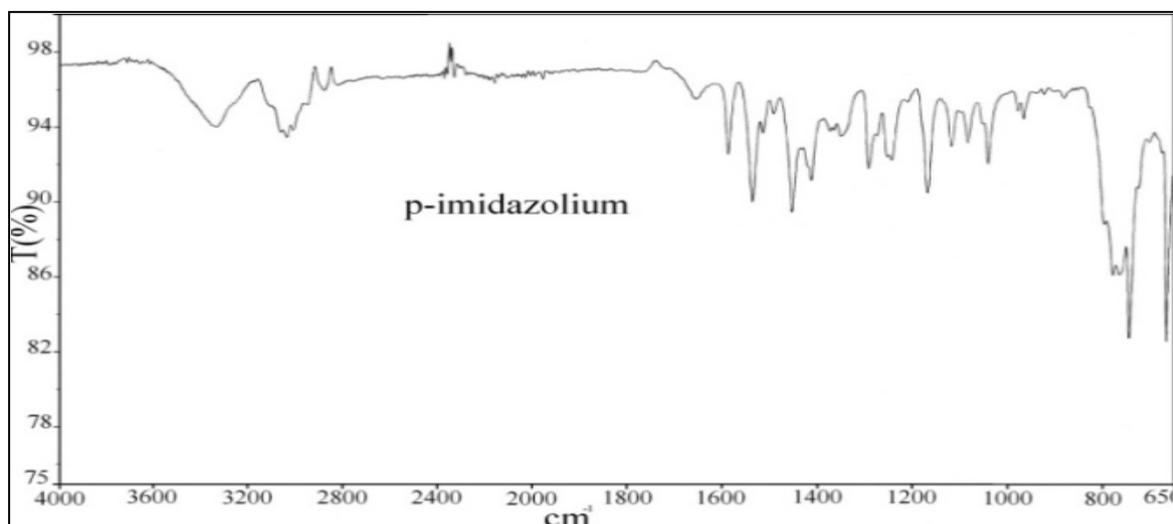


RMN ¹H (D₂O) δ_H (ppm): 3.68(CH₃, 6H, s), 5.22(CH₂, 4H, d), 7.25 (10H, m). [42]

RMN ^{13}C :

RMN $^{13}\text{C}(\text{D}_2\text{O})$ δ_{C} (ppm): $2\text{C}(35.69)$, $2\text{C}(52.25)$, $4\text{C}_{\text{imd}}(122.21)$, $2\text{C}_{\text{arm}}(123.80)$, $4\text{C}_{\text{arm}}(129.23)$, $2\text{C}_{\text{imid}}(134.58)$.

FT-IR:



FT-IR ν (cm^{-1}): 731-856 (C-H), 1161 (C-N), 1333 (CH_3), 1450 (C= arm), 1562 (C=N).

II. Préparation de la bentonite intercalée par le bisimidazolium

1. Prélèvement et préparation de l'échantillon

Pour tenir compte de la représentabilité de l'échantillon, la quantité prélevée est de quelques kilogrammes provenant de quatre points différents de la carrière Roussel (Hammam Boughrara).

1.1. Mesures texturales (Méthode BET)

La surface spécifique des bentonites est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Les échantillons (approximativement 100 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($< 10^{-4}$ Torr), à une température égale à 300°C pendant 12 heures sous un vide poussé. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide (-196°C).

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote des échantillons de bentonite avant et après purification sont présentées sur la figure 21. Le tableau 14 récapitule les propriétés texturales déduites de ces isothermes.

Tableau 14: Adsorption d'azote sur la bentonite (naturelle et purifiée).

Caractéristiques	Grandeurs	Bentonite naturelle	Bentonite purifiée
Surface (m ² /g)	Surface spécifique à $P/P_0 = 0,2496$	46,55	88,17
	Surface spécifique BET	47,20	88,88
	Surface spécifique Langmuir	-	128,76
	Surface spécifique externe	34,88	59,87
	Surface des micropores	12,32	29
	Surface spécifique cumulée par adsorption BJH des	37,32	65,72
	Surface spécifique cumulée par désorption BJH des	49,12	109,86
Volume (mL/g)	Volume total des pores (>103 nm à $P/P^0 = 0,9803$)	0,064668	0,137761
	Volume des micropores par t-plot	0,005528	0,013482
	Volume de pore cumulé par adsorption BJH des	0,088548	0,141826
	Volume des pores cumulé par désorption BJH des	0,099828	0,159125
Taille des pores (nm)	Diamètre moyen des pores	5,4801	4,2795
	Diamètre moyen des pores par adsorption BJH	9,4894	8,6309
	Diamètre moyen des pores par désorption BJH	8,1282	5,7934

Ces différentes valeurs caractérisant les propriétés micro structurales de la bentonite brute montrent que ce matériau est méso poreux ; avec une surface spécifique égale à 47,20

m^2/g et un volume micro-poreux de $5,52 \cdot 10^3 \text{ mL/g}$. On peut dire que ces propriétés sont insuffisantes pour l'utilisation de cette bentonite comme matériau adsorbant.

La bentonite purifiée et sodifiée présente une surface spécifique ($88,88 \text{ m}^2/\text{g}$) plus importante que celle de la bentonite brute ($47,2 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette différence observée après sodification est provoquée par l'échange cationique et l'élimination des impuretés.

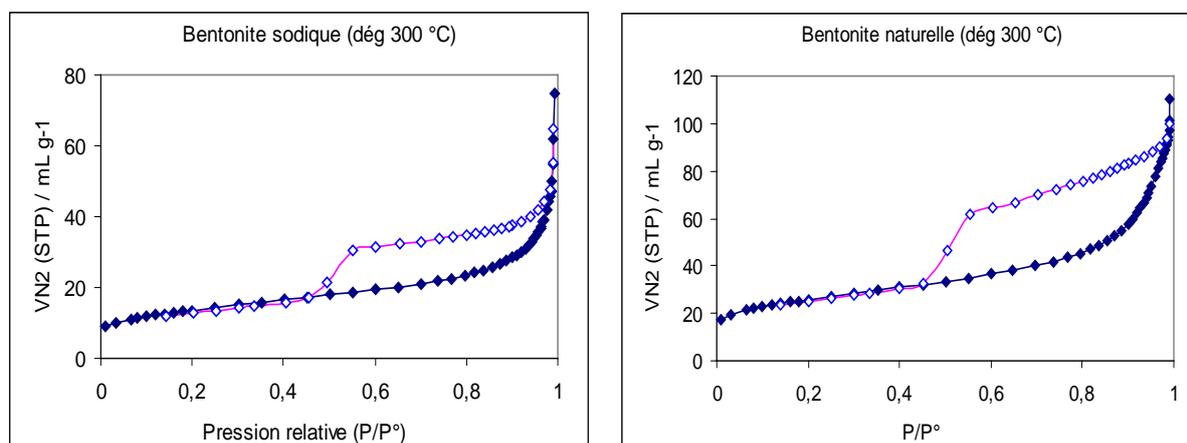


Figure 21: Isothermes d'adsorption-désorption de la bentonite avant et après purification.

2. Préparation des bentonites pontées

Les complexes organo-bentonites peuvent être préparés suivant un certain nombre de voies, mais un traitement organique de surface est nécessaire pour assurer la compatibilité entre la molécule organique hydrophobe et la bentonite hydrophile. Le traitement organique convertit typiquement la surface de la bentonite inorganique et hydrophile en surface organique et hydrophobe, permettant à la molécule et à la surface modifiée de la bentonite d'interagir à l'interface pour former un complexe organo-bentonite (COB).

Le but de cette partie de notre travail est de préparer une nouvelle matrice adsorbante à la fois hydrophobe et organophile [42].

2.1. Protocole de modification

En se basant sur les données de la littérature, la modification de la bentonite par le sel effectuée comme suite :

- Dans un ballon de 100 mL, on agite 4g de bentonite sodifiée et 40 mL d'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une suspension (boue).
- La quantité nécessaire de sel de bis-imidazolium qui assure la stœchiométrie surfactant/argile égale à 2 CEC est ajoutée. La valeur de CEC de notre bentonite est égale à 91 meq/100g.
- On laisse le mélange sous agitation pendant 24 h à température ambiante.

➤ Après l'opération de pontage, les bentonites sont récupérées par filtration sous vide, lavée en deux étapes : d'abord 6 fois avec l'eau distillée et ensuite 6 fois avec le mélange eau/éthanol (50/50 en volume). La présence d'ion chlorure est vérifiée par une solution de nitrate d'argent.

➤ Après lavage, la bentonite est séchée à 60 °C pendant 24 heures et puis elle est broyée [42].

3. Caractérisation de la bentonite modifiée

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

3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme DRX de la bentonite modifiée permet de suivre l'évolution de la distance interfoliaire. La bentonite- Na^+ présente une distance interfoliaire ($d_{001} = 12.8 \text{ \AA}$) qui caractérise la distance de répétition du motif cristallographique dans la direction (001).

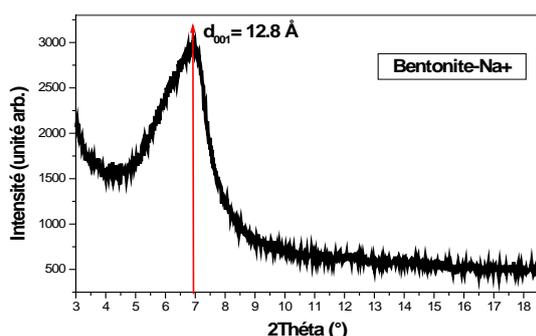


Figure 22 : DRX de la bentonite sodique.

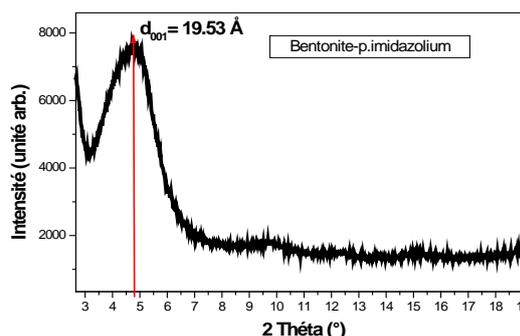


Figure 23 : DRX de la Bt - p.MBIM.

Le succès de l'intercalation est principalement vérifié par la mesure de l'augmentation de la distance réticulaire d_{001} . L'intercalation obtenue par l'utilisation de p-MBIM est importante, la distance réticulaire passe de 12,8 Å ($2\theta = 6,92^\circ$) dans la bentonite sodique à 19,53 Å ($2\theta = 4,86^\circ$) dans le p-MBIM -bentonite. Une augmentation de 7 Å dans la distance réticulaire de la bentonite est remarquée, cette augmentation est due à l'intercalation des couches de la bentonite par les cations de bisimidazolium.

3.2. Caractérisation par Infrarouge :

➤ La bentonite

La figure 24 présente le spectre infrarouge de la bentonite étudiée. On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

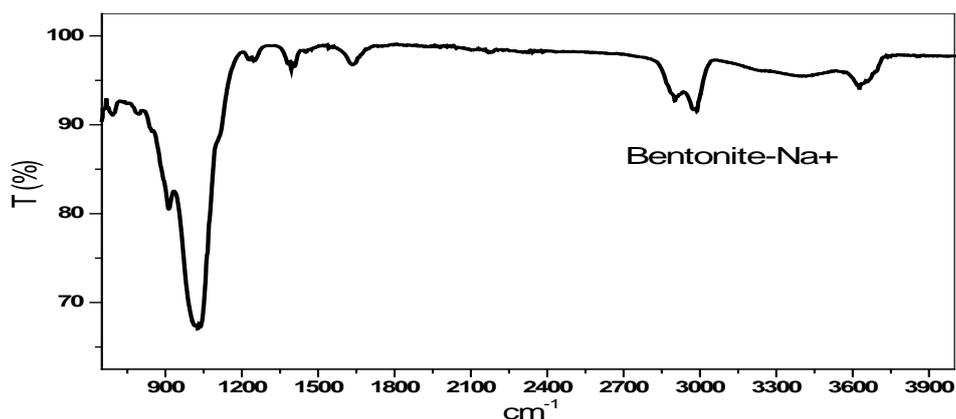


Figure 24 : Spectre IRTF de la bentonite sodique.

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le tableau 15.

Tableau 15 : Les fréquences de vibrations IR des liaisons de la bentonite brute.

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

a) Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse :

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH.

- Liaisons O-H

La bande moyenne qui s'étale entre 1600-1700 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

- Liaisons Si-O

Le spectre enregistré de la bentonite brute présente une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm⁻¹. Cette bande est centrée vers 1027,42 cm⁻¹, elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande apparaît à 1100 cm⁻¹. Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al³⁺) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

- Liaisons Si–O–M^{VI}

La notation M^{VI} désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle 400-550 cm⁻¹ [4].

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

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

b) Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines

Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à 1034, 915, 798 et 694 cm⁻¹. Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz.

La bande caractéristique de la silice libre cristallisée (quartz) se situe à 1010 cm⁻¹, cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si–O (vers 1027 cm⁻¹), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre. Dans le spectre infrarouge, on remarque la présence d'un faible pic de vibration à 1394 cm⁻¹ caractérisant la calcite (CaCO₃).

➤ La bentonite modifiée

Le spectre IRTF de la bentonite modifiée par le sel bisimidazolium (p.MBIM)

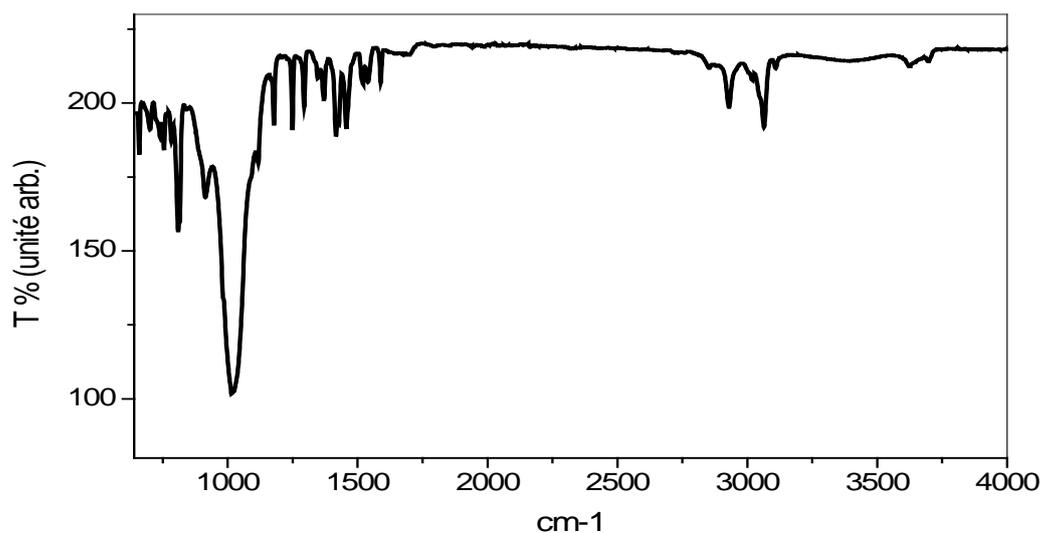


Figure 25: Spectre IRTF de la Bt – p.MBIM.

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons dans le tableau 16.

Tableau 16: bandes infrarouge de la bentonite modifiée.

	Les bandes IR des bentonites modifiées (cm ⁻¹)	
	Liées aux sels d'imidazolium	Liées à la bentonite
p.MBIM-bent	728, 1160, 1218, 1330, 1562	768, 910, 1023, 1448, 1646, 3314

➤ Le spectre montre deux bandes d'absorption situées entre 3200–3800 cm⁻¹ et entre 1600-1700 cm⁻¹. La bande à 1634 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

La bande située dans l'intervalle 3400–3700 cm⁻¹, avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3440 cm⁻¹, le premier correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée et le deuxième caractérise les vibrations de déformation des molécules H₂O.

➤ la bande intense située entre 1000–1100 cm⁻¹ et centrée vers 1020 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si–O. Dans la bentonite sodique elle est située à 1027 cm⁻¹.

➤ les bandes de vibrations des Al–OH sont observées entre 910 et 913 cm⁻¹ pour la bentonite modifiée. Le déplacement de cette bande est dû au partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique [5].

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

3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

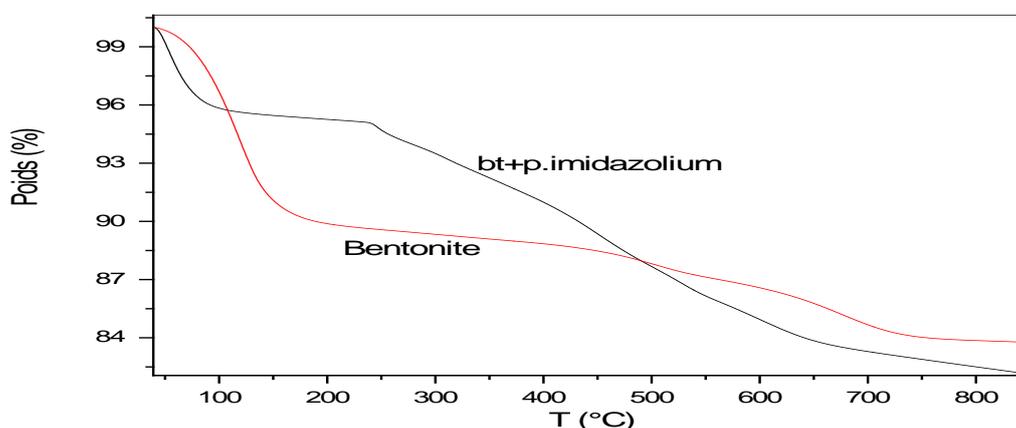
Les analyses thermogravimétriques des échantillons ont été effectuées en utilisant un analyseur thermogravimétrique Perkin Elmer TGA-7. La vitesse de chauffage utilisée est de 15 °C/min, l'intervalle de température entre 40 et 800°C sous une atmosphère d'azote (avec un débit de 20 mL/min).

La quantité de produit intercalée dans la bentonite peut être déduite à partir de la courbe ATG. Le tableau 17 montre une comparaison entre la perte de masse de la bentonite naturelle et de la bentonite modifiée en fonction de la température, ainsi que le pourcentage de produit intercalé dans la bentonite.

Tableau 17: Perte de masse dans différents intervalles de température.

Référence	Perte de masse (%)					(%) de produit intercalé
	T < 200°C	T: 200-350°C	T: 350-500°C	T: 500-700°C	T: 700-800°C	
Bentonite	9.5	0.62	1.25	3.10	0.4	-
Bentonite-p.imidazolium	4.53	2.06	4.12	5.44	0.9	6.65

Dans la courbe ATG de la bentonite modifiée par le sel de bisimidazolium, les pertes en poids due à la présence du produit dans la bentonite sont clairement notées. La figure 26 montre les résultats d'analyse TG de la bentonite et la bentonite modifiée.

**Figure 26 :** ATG de la bentonite et de la bentonite modifiée par le p.MBIM.

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

Pour la bentonite modifiée, une perte de poids importante est observée entre 200 et 500°C. Cette perte est due à la décomposition des molécules du produit organique intercalé dans les couches de la bentonite. Cette perte est plus importante par rapport à celle observée pour la bentonite avant modification (envers 350°C). Pour des températures inférieures à 200°C, l'eau de désorption dans la surface de bentonite modifiée est plus petite par rapport à celle observée pour la bentonite sodique, cela est dû à l'atmosphère organique des couches intercalaires de la

bentonite suite au traitement par le sel organique. Sur la figure 26, nous avons reporté un exemple qui montre la perte de masse par rapport à la température permettant de mieux visualiser les divers mécanismes de décomposition.

PARTIE II. APPLICATION DES BENTONITES PREPAREES

Chapitre 1: Application à l'adsorption des métaux

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le protocole expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption des métaux comme polluants, sur la bentonite sodique et la bentonite modifiée comme matériaux naturels adsorbants, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

2. ADSORPTION ET PROCEDURE D'ANALYSE

Le procédé d'adsorption utilisé pour cette étude est effectué par un mélange de 18 mL de la solution aqueuse contenant l'élément à extraire avec une concentration connue, et 0,015 g de chaque adsorbant utilisé, sous une forte agitation (700 tpm). Les deux phases liquides et solides sont séparées, la phase liquide est analysée par la spectroscopie d'adsorption atomique. Le rendement d'adsorption est donné par l'équation (13) :

$$\text{Rendement d'adsorption \%} = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad (13)$$

La capacité d'adsorption (q) de métal est déterminée par la relation suivante :

$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (14)$$

Où :

C_0 : la concentration initiale de métal dans la phase aqueuse ($mg.L^{-1}$),

C_e : la concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre ($mg.L^{-1}$),

V : le volume de la solution aqueuse (18 mL),

m : la masse de l'adsorbant solide (0,015g).

La préparation des solutions étalons de chrome (III) et du nickel (II), à partir des solutions mères de chaque métal (20 ppm) a servi à l'établissement des courbes d'étalonnage permettant ainsi la lecture des concentrations aux longueurs d'ondes correspondantes à 428,98 nm pour le chrome (III) et 341,48 nm pour le nickel (II).

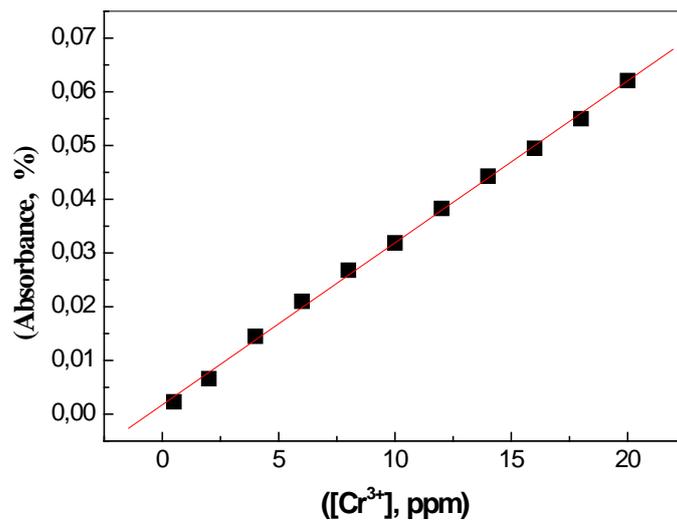


Figure 27: Courbe d'étalonnage du chrome (III).

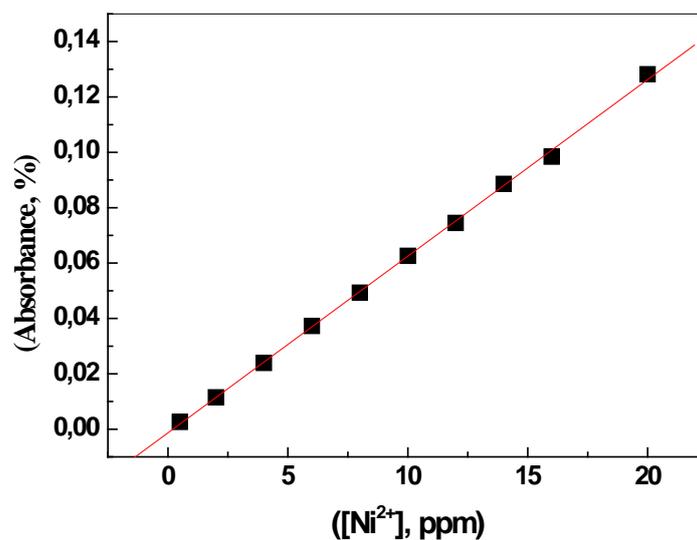


Figure 28: Courbe d'étalonnage du nickel (II).

Tableau 18: Les équations de régression des droites d'étalonnage.

Métaux	Equation de régression	R ²
Cr(III)	Abs = 0,003 [Cr ³⁺] + 0,0018	0.998
Ni(II)	Abs = 0,006 [Ni ²⁺] - 0,001	0.992

I. ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LA BENTONITE SODIQUE

Dans cette partie, l'adsorption de chrome (III) et de nickel (II) à partir des solutions chlorée est faite par la bentonite sodique.

Les conditions générales d'adsorption sont les suivantes : $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 18 \text{ mL}$; $m(\text{bentonite}) = 0,015 \text{ g}$, $\text{pHi}(\text{Cr}^{3+}) = 3,90$; $\text{pHi}(\text{Ni}^{2+}) = 4,11$; $T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$.

A. Adsorption du Chrome (III) et du Nickel (II)

1. Cinétiques d'adsorption des métaux lourds

Le temps de contact est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre le métal et la bentonite sodique. Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption des métaux lourds (chrome (III), nickel (II)) de concentration initiale de 20 mg.L^{-1} pendant des durées de temps différentes et déterminées. Plusieurs mélanges métal-bentonite sodique sont soumis à une agitation magnétique. Le rendement d'adsorption et la capacité d'adsorption en fonction du temps sont illustrés sur les figures (29, 30, 31, 32) respectivement.

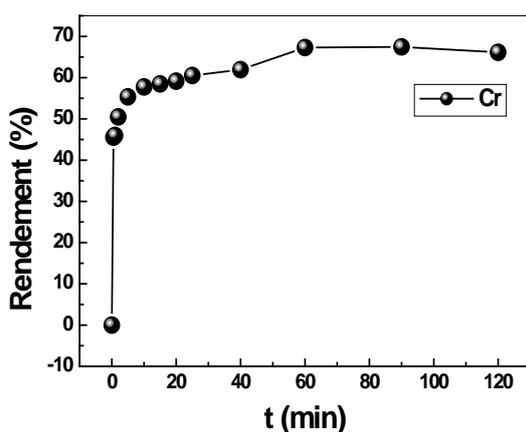


Figure 29: Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption du chrome (III).

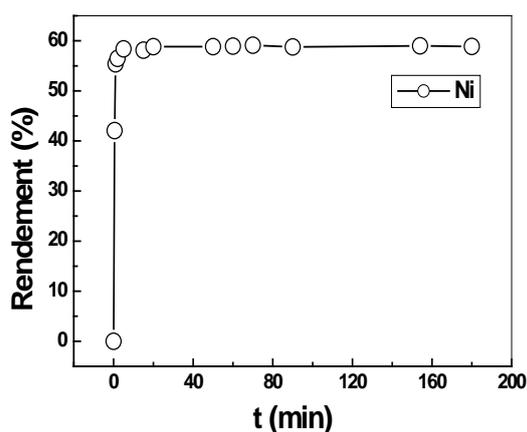


Figure 30: Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption du nickel (II).

($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 18 \text{ mL}$; $m = 0,015 \text{ g}$; $\text{pHi}(\text{Cr}^{3+}) = 3,90$; $\text{pHi}(\text{Ni}^{2+}) = 4,11$; $T = (22 \pm 2^\circ \text{C})$).

D'après les figures (29, 30), la cinétique d'adsorption des métaux lourds sur la bentonite sodique présente une allure caractérisée par une forte adsorption de métal sur la bentonite dès les premières minutes de contact des métaux avec la bentonite sodique. La figure 29 montre que le processus d'adsorption de Cr (III) peut être séparé en trois étapes : la première étape ($0 < t < 10 \text{ min}$) présente une cinétique d'adsorption très rapide due au gradient de concentration important établi entre la solution et l'adsorbant, de la disponibilité des sites fonctionnels [6]; durant la deuxième étape ($10 < t < 60 \text{ min}$) la cinétique d'adsorption devient

lente, ce phénomène est expliquée par la diffusion des ions dans les pores du solide [7, 8]; dans la troisième étape ($t > 60$ min), le processus d'adsorption atteint l'équilibre. Cependant, le processus d'adsorption de Ni (II) peut être séparé en deux étapes, une adsorption rapide après 20 minutes d'agitation dans la première étape suivie par un équilibre d'adsorption.

Les figures 31, 32 présentes la capacité de rétention de Cr (III) et de Ni (II) séparément sur la bentonite sodique. On peut constater une forte augmentation de la capacité d'adsorption des deux cations métalliques (Cr^{3+} , Ni^{2+}). Les capacités d'adsorption en ions Cr (III) et Ni (II) sont respectivement $q_e = 16,14$ et $14,11$ mg.g^{-1} . L'équilibre est atteint après 60 minutes pour le chrome (III) et 20 minutes pour le nickel (II).

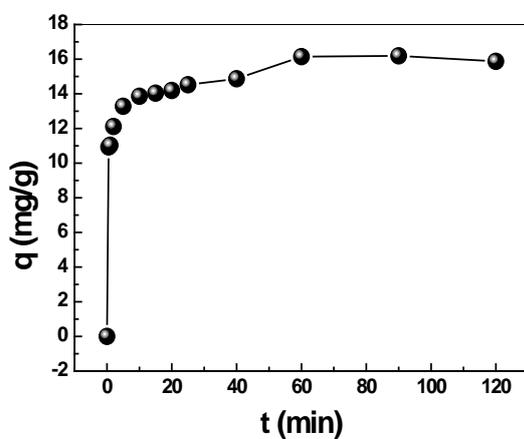


Figure 31: Cinétiques d'adsorption du Cr (III) sur la bentonite sodique.

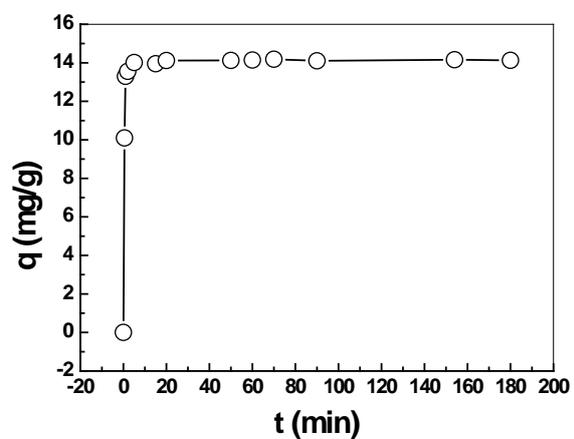


Figure 32: Cinétique d'adsorption du Ni (II) sur la bentonite sodique.

($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

2. Etude cinétique d'adsorption des métaux lourds

Pour déterminer le mécanisme d'adsorption et d'évaluer l'efficacité de l'adsorbant en terme de pouvoir de rétention, on applique les modèles cinétiques d'adsorption. Deux modèles cinétiques sont utilisés au cours de cette étude: le modèle de pseudo-premier ordre (éq.2) (figures 33, 34) et le modèle de pseudo-second ordre (éq. 4) (figures 35, 36). Les constantes de vitesse d'adsorption des métaux sur la bentonite sodique sont déterminées graphiquement et illustrées dans le tableau 19.

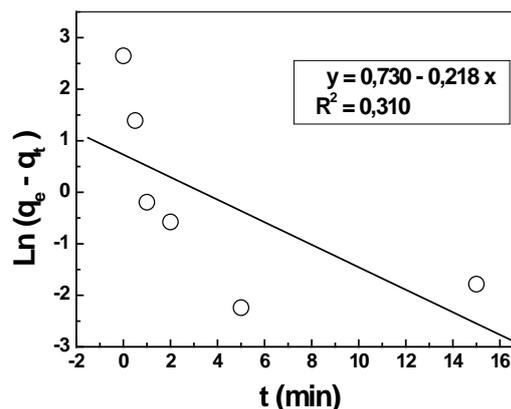
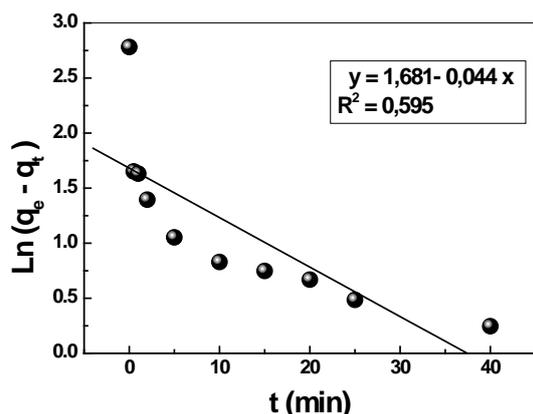


Figure 33: Courbe du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de chrome (III) par la bentonite sodique.

Figure 34: Courbe du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de nickel (II) par la bentonite sodique.

($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

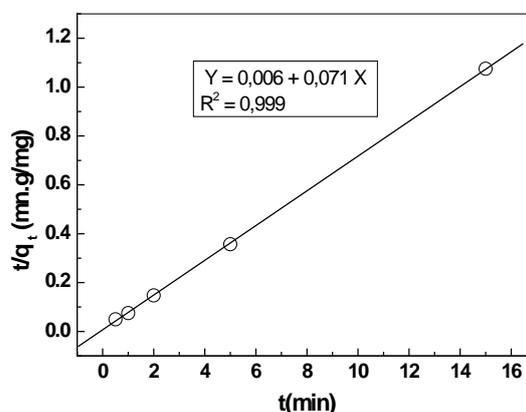
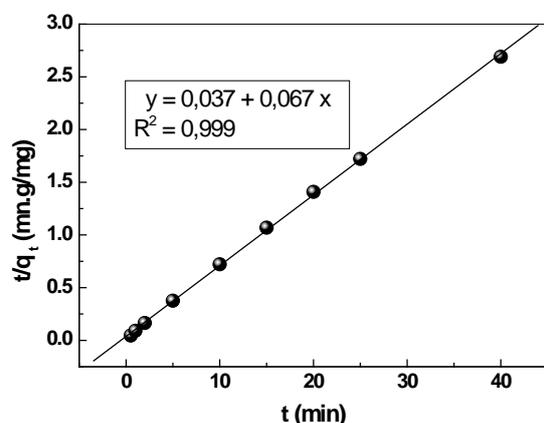


Figure 35: Courbe du pseudo- second ordre pour l'adsorption de chrome (III) par la bentonite sodique.

Figure 36: Courbe du pseudo- second ordre pour l'adsorption de nickel (II) par la bentonite sodique.

($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

Tableau 19: Paramètres cinétiques d'adsorption de Cr (III) et Ni (II) par la bentonite sodique.

	q_e (exp.), mg.g^{-1}	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
Cr^{3+}	16,15	$R^2 = 0,594$ $q_e(\text{calc.})= 5,37 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1=0,044$	$R^2 = 0,999$ $q_e(\text{calc.})= 15 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2=0,1213$
Ni^{2+}	14,11	$R^2 = 0,391$ $q_e(\text{calc.})= 2,08 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1=0,218$	$R^2 = 0,999$ $q_e(\text{calc.})=14,08 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2=0,84$

D'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 19 qui sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des équations 2 et 4, on remarque que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit parfaitement les résultats expérimentaux. Les coefficients de régression sont plus importants que dans le cas du pseudo-second ordre et sont très proches de l'unité (0.999 pour le chrome et le nickel), ceci confirme la linéarité des points. De plus, les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale ($q_{\text{exp}} = 16.15 \text{ mg.g}^{-1}$) et calculée ($q_{\text{cal}} = 15 \text{ mg.g}^{-1}$) pour le chrome, et les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale ($q_{\text{exp}} = 14,11 \text{ mg.g}^{-1}$) et calculée ($q_{\text{cal}} = 14,08 \text{ mg.g}^{-1}$) pour le nickel sont très proches. Alors que dans le cas de la cinétique de pseudo-premier ordre, ces deux valeurs sont totalement différentes : pour le chrome ($q_{\text{exp}} = 16.15$ et $q_{\text{cal}} = 5,37 \text{ mg.g}^{-1}$), et pour le nickel ($q_{\text{exp}} = 14,11$ et $q_{\text{cal}} = 2,08 \text{ mg.g}^{-1}$). On conclue que l'adsorption de chrome (III) et de nickel (II) par la bentonite sodique suit le modèle de pseudo-second ordre.

3. Application du modèle de Morris–Weber

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du métal sur la bentonite sodique, nous avons appliqué le modèle cinétique de diffusion intraparticule Morris-Weber [9]. Ce modèle prouve l'existence ou non d'une limitation diffusionnelle intraparticule. L'équation linéaire de Morris-Weber donne la relation de la capacité d'adsorption des ions Cr (III) ou Ni (II) (q_t), en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) selon l'équation 15 :

$$q_t = k_3 \sqrt{t} + S \quad (15)$$

Où S est une constante qui explique l'effet de couche limite.

Les résultats de la modélisation sont illustrés par les figures (37 et 38).

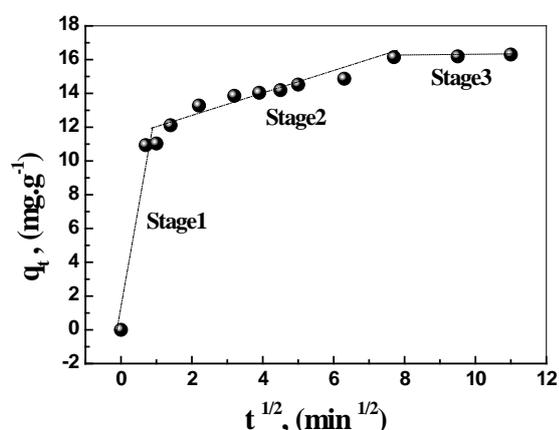


Figure 37: Modèle de la diffusion intraparticules pour le chrome (III).

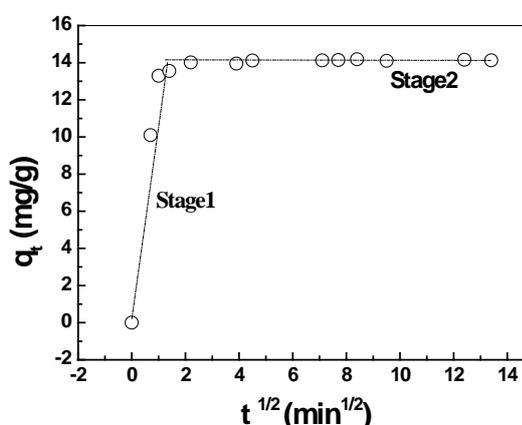


Figure 38: Modèle de la diffusion intraparticules pour le nickel (II).

Le graphe $q_t = f(t^{1/2})$ représenté par les figures (37, 38) n'est pas une droite qui passe par l'origine et la constante K_3 est inversement proportionnelle à la concentration. Les valeurs de la constante de diffusion et le coefficient de corrélation (k_3 et R) sont présentés dans le tableau 20; le non passage de la partie linéaire de la courbe par l'origine, indique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'étape déterminante dans le processus d'adsorption des ions de Cr (III) et Ni (II) sur la bentonite sodique. Il faut noter que d'autres mécanismes peuvent être impliqués dans le phénomène d'adsorption [10]. Des courbes (37 et 38), on peut supposer que la diffusion intra-particulaire des ions de Ni (II) au sein de la bentonite sodique suit deux étapes et elle suit trois étapes pour le Cr (III). La première étape est attribuée à la diffusion des ions de nickel (II) et de chrome (III) au sein des macrospores (représente le transfert des ions externe à travers le film), alors que la deuxième étape représente la diffusion des ions dans les feuillets de la bentonite sodique (représente la diffusion intraparticule et la liaison des ions métalliques dans les sites actifs internes de la bentonite sodique). La troisième étape, pour l'adsorption de Cr (III), indique la saturation du processus d'adsorption [11].

Tableau 20: Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intraparticules .

Les paramètres cinétiques de modèle de Morris-Weber			
	Stage 1	Stage 2	Stage 3
Cr (III)	$R^2 = 0,959$ $K = 11,85 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{0.5}$	$R^2 = 0,99664$ $K = 0,0047 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{0.5}$	$R^2 = 0,99664$ $K = 0,0047 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{0.5}$
Ni (II)	$R^2 = 0,95689$ $K = 2,626 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{0.5}$	$R^2 = 0,97323$ $K = 0,0346 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{0.5}$	

4. Etude de la diffusion des ions

Le mécanisme diffusionnel a fait l'objet d'une étude plus approfondie qui a révélé plusieurs explications différentes concernant le mode de diffusion intraparticulaire, donnant lieu à différents modèles pour la prédiction et la description du processus.

L'étude de l'adsorption d'ions métalliques rapportée par Riaz Qadeer et Javed Hanif a permis de mettre en évidence les trois étapes suivantes [7]:

1- Transport des ions métalliques en solution la surface de l'adsorbant; si la diffusion est contrôlée par cette étape, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation (16) (figure 39):

$$-\ln(1 - F) = kt \quad (16)$$

F c'est le nombre unidimensionnel, calculé par la relation suivante:

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (17)$$

2- Transfert externe impliquant la diffusion d'ions métalliques à travers les feuillets de la bentonite sodique, si le processus d'adsorption est contrôlé par cette diffusion, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation (18) (figure 40):

$$-\ln(1 - F^2) = kt \quad (18)$$

3- Diffusion des ions dans le volume des pores du solide et /ou le long de sur surface des parois vers un site actif d'adsorption, si cette étape contrôle le processus de diffusion, l'expression (19) est envisagée (figure 41):

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = kt \quad (19)$$

Où t c'est le temps et K est la constant de vitesse.

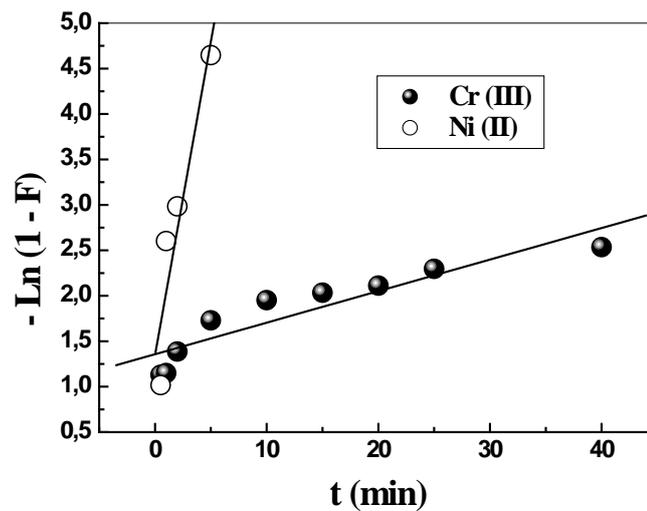


Figure 39: Evolution de $\{-\ln(1 - F)\}$ en fonction du temps,

($C_0=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

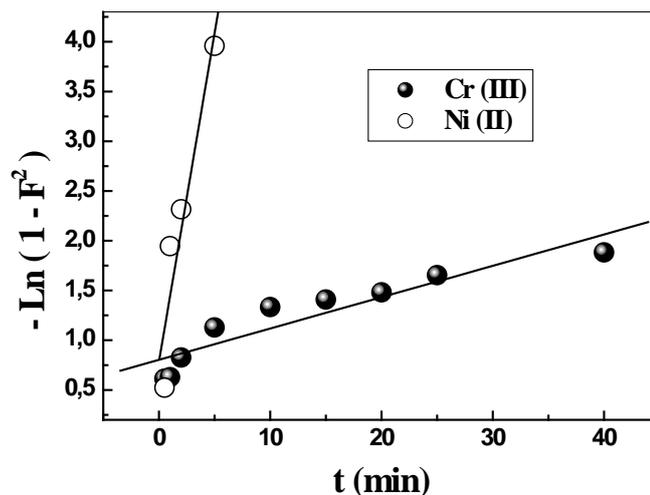


Figure 40: Evolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps, ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2^\circ\text{C})$).

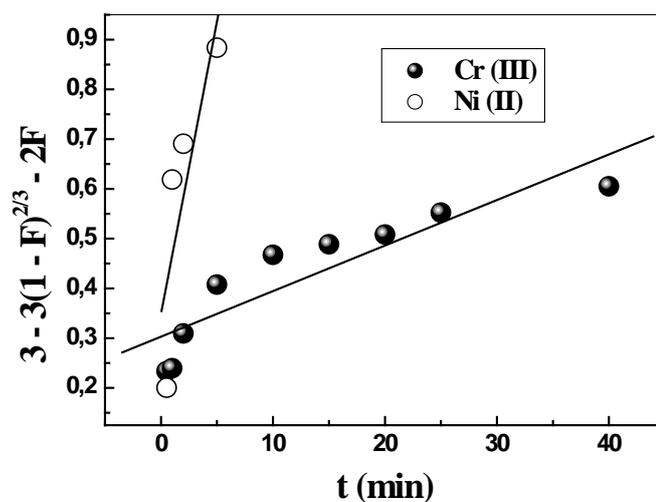


Figure 41: Evolution de $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps, ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2^\circ\text{C})$).

Les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de l'adsorption de Cr (III) et Ni (II) sont rapportés dans le tableau 21. En comparant les coefficients de corrélation des trois modèles pour les deux métaux, on constate que la vitesse d'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire (à travers les feuillets de la bentonite sodique) assistée par la diffusion à travers le film liquide.

Tableau 21: Paramètres cinétiques de la diffusion de Cr^{3+} et Ni^{2+} dans la bentonite sodique.

La bentonite sodique	diffusion à travers le film (Eq.16)	Diffusion intraparticule (Eq.18)	Diffusion vers les sites actifs (Eq.19)
Cr^{3+}	$K = 0,034 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,923$	$K = 0,031 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,931$	$K = 0,009 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,903$
Ni^{2+}	$K = 0,69 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,933$	$K = 0,66 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,943$	$K = 0,117 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,823$

5. ETUDE PARAMETRIQUE

L'optimisation des paramètres influençant l'adsorption des ions métalliques est une étape essentielle dans le procédé d'adsorption. Elle permet d'une part d'étudier l'effet de pH initial sur l'adsorption des métaux et d'autre part de déterminer la quantité maximale adsorbée par le solide dans les conditions opératoires choisies.

5.1. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, il permet le contrôle de ce processus et il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Il est bien connu que la charge de surface d'adsorbant peut être modifiée par le changement du pH de la solution et l'espèce chimique [12]. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indisponible. Afin d'étudier cet effet, des solutions de chrome(III) et de nickel(II) sont préparées à différents pH. La quantité de la bentonite sodique, la concentration initiale et le temps de contact sont maintenus constants.

Le rendement d'adsorption des deux ions métalliques (Cr^{3+} , Ni^{2+}) séparément sur la bentonite sodique à différents pH est montré sur les figures (42 et 43).

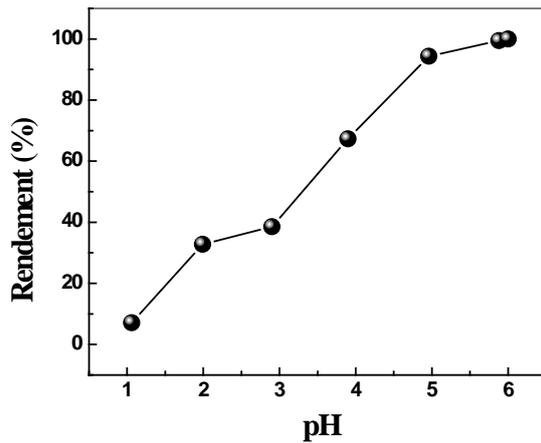


Figure 42: Influence du pH sur l'adsorption de chrome(III).

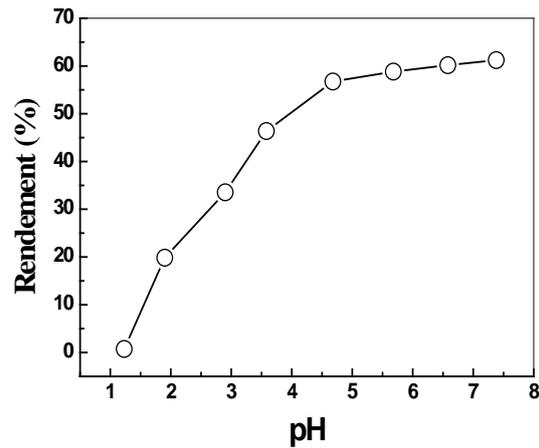


Figure 43: Influence du pH sur l'adsorption de nickel(II).

($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $t_{(Cr^{3+})}=60\text{min}$; $t_{(Ni^{2+})}=20\text{min}$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

Les résultats obtenus dans ces figures montrent que le pH de la solution initiale influence directement sur le rendement d'adsorption des ions métalliques par la bentonite sodique. Pour les deux ions considérés le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation des pH_i.

A pH fortement acide (pH > 2): la bentonite sodique ne peut pas adsorber les ions métalliques et il est constaté que l'adsorption est négligeable. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration des $[H^+]$ est élevée en solution ce qui induit une compétition en faveur des H^+ avec les ions métalliques pour former des liaisons avec les sites d'adsorption de la bentonite sodique, ce qui résulte d'une sorption faible de chaque métal; il peut être expliqué aussi par la protonation des groupes actifs [13, 14, 15]. Il y aurait également une compétition entre les ions Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} relargués par les sites octaédriques de l'argile en solution acide afin de former des liaisons avec les sites [16].

A pH = 3: la concentration des H^+ diminue par contre celle des ions métalliques reste constante ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption [17];

A des pH légèrement acides (4-6), l'effet compétitif des ions H^+ diminue et la déprotonation lors de l'augmentation de pH renvoie l'approche favorable des cations, ce qui explique l'adsorption élevée de ces deux métaux dans cette gamme de pH [17];

A pH élevé (supérieur ou égale à 6), le rendement d'adsorption atteint une valeur maximale de 100% pour le chrome (III) à un pH=6, et 61,22% à un pH=7,38 pour le nickel (II), cela est due à des conditions favorables à la formation d'un complexe de chrome ou nickel avec la bentonite sodique dans ces pH [18], ainsi, au grand nombre de sites actifs

d'adsorption sont libérés, donc une efficacité maximale d'adsorption des ions dans ces valeurs de pH.

5.2. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions métalliques

L'influence de la vitesse d'agitation est considérée comme un facteur important dans ce procédé d'adsorption. En effet, elle contribue à la distribution de l'adsorbat dans l'adsorbant et à la détermination de la quantité maximale d'ion adsorbé [19].

Les vitesses d'agitations utilisées dans ce travail sont: 100 ; 300 ; 500 ; 700 ; 900 et 1100 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Tandis que tous les autres paramètres opératoires sont maintenus constants. Les résultats obtenus sont résumés dans les figures (44,45).

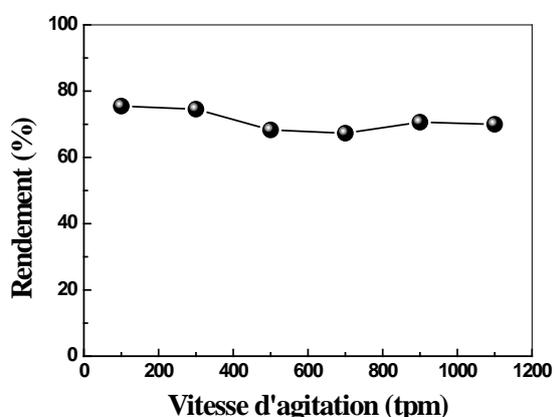


Figure 44: Influence de vitesse d'agitation sur l'adsorption de chrome(III).

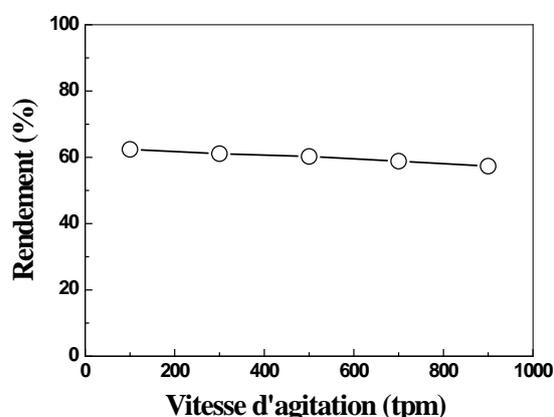


Figure 45: Influence de vitesse d'agitation sur l'adsorption de nickel(II).

($C_0=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

D'après ces résultats, la vitesse d'agitation n'a pas un effet notable sur le rendement d'adsorption de chrome (III) et de nickel (II) par la bentonite sodique. Les figures montrent que le rendement d'adsorption de Cr (III) et de Ni (II) reste pratiquement constant lorsque la vitesse d'agitation augmente. Ainsi l'adsorption des deux ions métalliques par la bentonite sodique est indépendante de leur vitesse d'agitation dans la solution.

5.3. Effet de la concentration initiale en métal

Plusieurs expériences ont été menées pour étudier l'effet de la variation de la concentration initiale en Cr(III) et en Ni (II) sur les capacités d'adsorption du chaque métal (q) par la bentonite sodique. Les figures (46,47) représentent la quantité des ions métalliques Cr^{3+} ou Ni^{2+} adsorbés par la bentonite sodique en fonction de la concentration initiale de chaque métal.

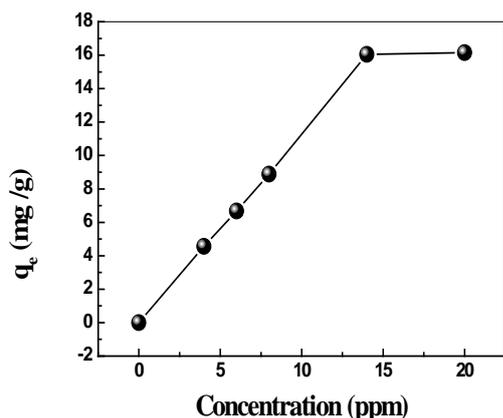


Figure 46: Isothermes d'adsorption de chrome(III) sur la bentonite sodique ($\text{pH}_i=3,90$, $t=60\text{min}$, $t=20\text{min}$).

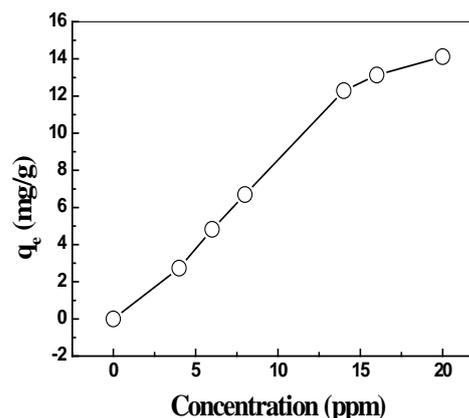


Figure 47: Isothermes d'adsorption de nickel(II) sur la bentonite sodique ($\text{pH}_i=4,11$, $t=20\text{min}$).

$$(V=18\text{mL}, m=0,015\text{g}, T=22\pm 2^\circ\text{C}).$$

Le tracé de q_e en fonction de la concentration initiale (les figures 46, 47) indique que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Les courbes d'adsorption obtenues présentent une augmentation assez rapide de la capacité de rétention dans la zone des faibles concentrations. La capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration initiale indiquant une forte interaction entre la bentonite sodique et les cations. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de moles des ions métalliques ce qui pousse l'équilibre d'adsorption vers la formation de plus de complexes de métal dans la phase solide (principe de Le Chatelier). Ensuite, on constate un plateau de saturation, traduisant la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption.

La capacité maximale d'adsorption est de $16,15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le chrome(III) et $14,11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le nickel(II). Ces valeurs indiquent que la bentonite sodique est un adsorbant efficace dans le traitement de solutions du chrome(III) et du nickel(II). Ces capacités d'adsorption sont relativement supérieures à certains autres matériaux adsorbants rapportés dans la littérature (tableaux 22 et 23). D'après ces résultats, la bentonite sodique peut être un matériau

prometteur pour l'adsorption, l'immobilisation et la préconcentration du chrome(III) et du nickel(II) à grand volume de solution.

Tableau 22: La comparaison de la capacité d'adsorption du chrome (III) par la bentonite sodique avec celles de différents adsorbants rapportés dans la littérature.

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)	Références
Coir pith	11,56	[20]
Agave lechuguilla biomass	14,2	[21]
Diatomite treated with Microemulsion	11,55	[22]
Esterified satbush	7,1	[23]
Aspergillus biomass	15,6	[24]
Cork powder	6,3	[25]
Biogas residual slurry	7,8	[26]
Natural zeolite	6,9	[27]
Bagasse fly ash	4,4	[28]
Bentonite sodique	16,15	Notre travail

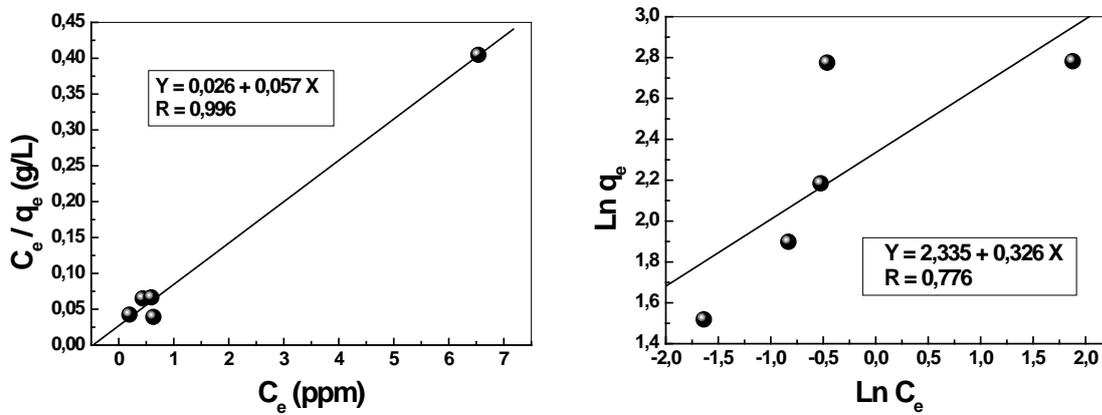
Tableau 23: La comparaison de la capacité d'adsorption du nickel (II) par la bentonite sodique avec celles de différents adsorbants rapportés dans la littérature.

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)	Références
Kaolinite	1,669	[29]
Eerbeek sludge	12,02	[30]
Nedalco sludge	13,33	[30]
Coir pith	15,95	[20]
Brown seaweed	18,58	[31]
Lignite	13,0	[32]
Beysehvir lignite	12,0	[32]
Bentonite sodique	14,11	Notre travail

5.4. Isotherme d'adsorption des ions Cr (III) et Ni (II)

Pour mieux interpréter les données de l'effet de la concentration initiale en Cr (III) ou Ni (II), des modèles d'adsorption classiques, Langmuir (Eq. 9) et Freundlich (Eq. 12), ont été utilisés pour décrire l'équilibre entre les ions de Cr (III) ou Ni (II) et la bentonite sodique. Les

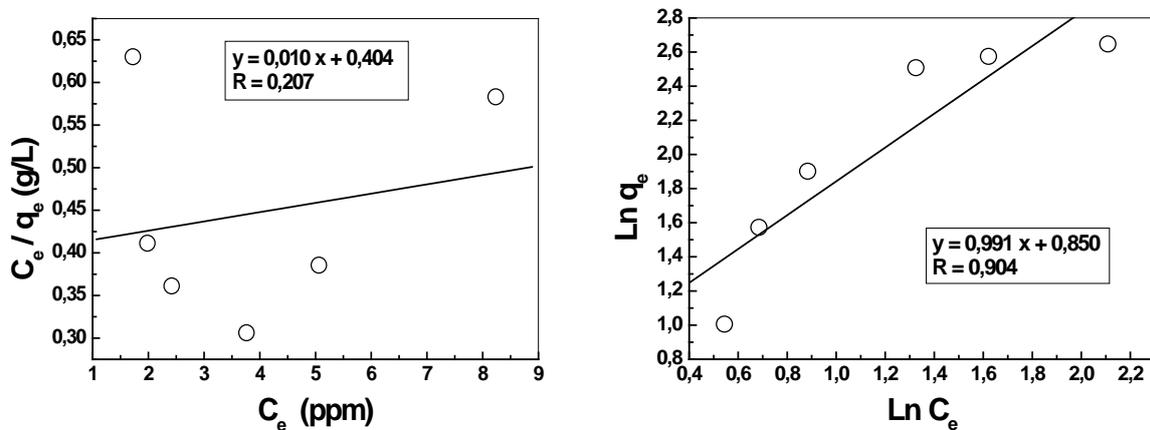
figures (48, 49) montrent respectivement l'isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de chrome (III) et le nickel (II) sur la bentonite sodique.



a). Modèle de Langmuir.

b). Modèle de Freundlich.

Figure 48: Linéarisation des modèles d'adsorption pour le chrome (III).



a). Modèle de Langmuir.

b). Modèle de Freundlich.

Figure 49: Linéarisation des modèles d'adsorption pour le nickel (II).

Les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich pour les deux métaux étudiés sont regroupés dans le tableau 24.

Tableau 24: Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich.

	isotherme Langmuir	isotherme Freundlich
Cr ³⁺	R = 0,996 K _L =2,19 q _m =17,54 mg.g ⁻¹	R =0,776 K _F = 10,33 n=3,07
Ni ²⁺	R =0,207 K _L =0,025 q _m =100 mg.g ⁻¹	R =0,904 K _F = 2,34 n=1,01

D'après les figures (48, 49), et d'après les résultats du tableau 24, il apparaît clairement que les données expérimentales coïncident avec les données théoriques du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Cr (III) par la bentonite sodique. La capacité de sorption maximale trouvée théoriquement $q_m = 17,54 \text{ mg.g}^{-1}$ est proche de celle trouvée expérimentalement $16,15 \text{ mg.g}^{-1}$. Le coefficient de corrélation R confirme que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption de Cr (III) par la bentonite sodique. Par contre, En comparant les coefficients de corrélation (Tableau 24), on remarque que l'isotherme de Freundlich, une adsorption multicouche, décrit mieux l'adsorption de Ni (II) par la bentonite sodique.

5.5. Détermination de la qualité de l'adsorption

Après détermination des valeurs des quantités maximales adsorbées et les valeurs des constantes des deux modèles Langmuir et Freundlich à l'équilibre des ions considérés, nous pouvons déterminer la qualité de l'adsorption, autrement dit, l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant en calculant le rapport R_L [33]. Ce dernier est une grandeur sans unité indiquant que l'adsorption est d'autant plus favorable si R_L tend vers zéro et plus défavorable si R_L tend vers 1 [34]. R_L est calculé en fonction de la constante de Langmuir (K_L) et des valeurs des concentrations initiales:

$$R_L = 1 / (1 + K_L * C_0) \quad (20)$$

R_L : rapport indiquant la qualité de l'adsorption,

K_L : constante de Langmuir à l'équilibre,

C_0 : concentration initiale de la solution.

Du tableau 25, nous remarquons que la valeur du rapport R_L décroît avec l'augmentation de la concentration initiale pour le Chrome (III) et tend vers zéro. Ce résultat nous permet de

conclure que la bentonite sodique utilisée présente une bonne capacité d'adsorption aux conditions opératoires optimales et adsorption est favorable pour le Chrome (III).

Tableau 25: Rapport R_L en fonction de la concentration initiale de Chrome.

	Rapport R_L Cr^{3+}
4	0,102
6	0,070
8	0,054
14	0,032
20	0,022

5.6. Effet de volume de la phase aqueuse

L'effet du volume de la phase aqueuse a été étudié en variant le volume de la solution synthétique de métal (20 mg.L^{-1}) et en gardant les autres paramètres constants.

Les résultats de rendements sont présentés dans les Figures (50, 51).

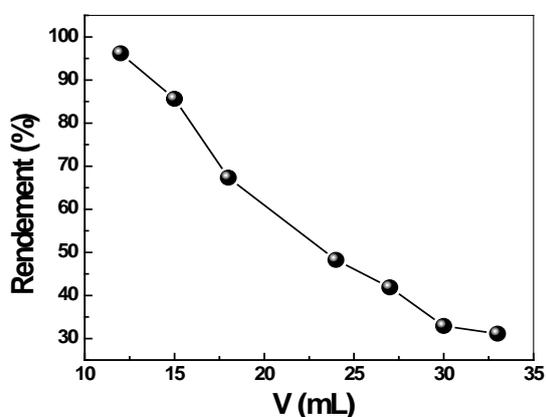


Figure 50: Influence du volume de la phase aqueuse sur l'adsorption de chrome(III).

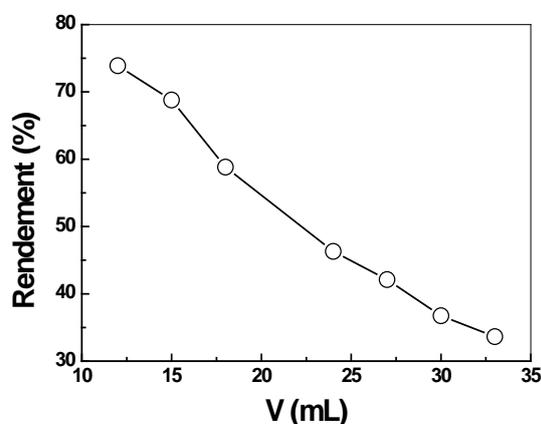


Figure 51: Influence du volume de la phase aqueuse sur l'adsorption de nickel(II).

($C_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,015 \text{ g}$; $pH_i(Cr^{3+})=3,90$; $pH_i(Ni^{2+})=4,11$; $T=(22 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C})$).

Les figures 50 et 51 montrent que le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de volume de la phase aqueuse, cela est due à la saturation des sites d'adsorption qui abaisse l'efficacité de la bentonite sodique.

6. ETUDE THERMODYNAMIQUE

Dans la plupart des cas, l'augmentation de la température fait augmenter la diffusion des molécules d'adsorbant et provoque une meilleure capacité d'adsorption en fonction de la température [35].

6.1. Effet de la température

L'étude de l'effet de température a été réalisée en effectuant des adsorptions aux différentes températures : 22°C, 28°C, 40°C, 53°C. Cette étude nous permet de déterminer les différents paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'adsorption de Cr (III) et de Ni (II) par la bentonite sodique. Les résultats obtenus sont mentionnés dans et les figures ci-dessous:

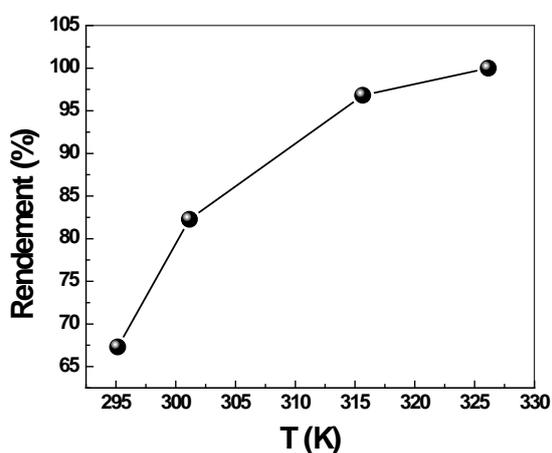


Figure 52: Influence de la température sur l'adsorption de chrome (III).

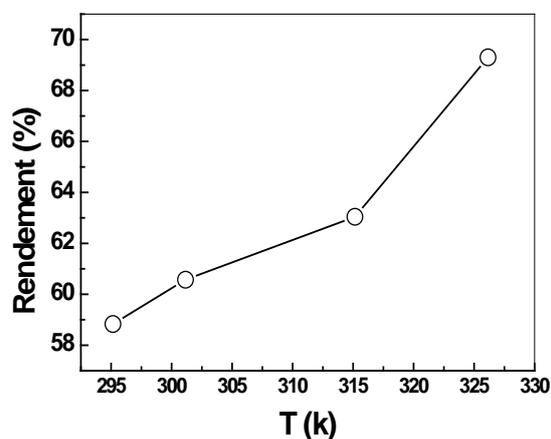


Figure 53: Influence de la température sur l'adsorption de nickel (II).

Les deux figures précédentes montrent que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température où il passe de 67,31% à 100% pour le chrome (III) et de 58,83 % à 69,3 % pour le nickel (II). Ces résultats montrent que l'adsorption du chrome (III) et du nickel (II) atteint son maximum à la température de 53°C. Cette augmentation peut être expliquée par le gonflement de la bentonite sodique sous l'action de la chaleur où on peut avoir une augmentation de la surface et des pores de la bentonite sodique, ce qui nous donne une adsorption optimale. On peut aussi expliquer cette augmentation par la vitesse de diffusion de Cr (III) et Ni (II) vers les sites actifs de la bentonite sous l'effet de l'augmentation de température.

Les résultats de l'adsorption des ions Cr^{3+} et Ni^{2+} , sur la bentonite sodique, en fonction de la température, permettent de dégager les observations suivantes :

- ✓ La quantité maximale d'ion adsorbé diffère d'un élément à l'autre et croit dans l'ordre: $\text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$
- ✓ L'augmentation de température a un effet favorable sur l'adsorption des deux ions métalliques dans le domaine de température considéré.

6.2. Détermination des paramètres thermodynamiques

Comme il est mentionné précédemment, et en utilisant les résultats de l'effet de température sur l'adsorption de Cr (III) et de Ni (II), on peut déterminer les paramètres thermodynamiques : la variation de l'enthalpie ΔH , la variation de l'entropie ΔS et la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG .

La relation de l'enthalpie libre est donnée par les deux relations suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (21)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (22)$$

De ces deux équations, les paramètres thermodynamiques peuvent être liés au coefficient de distribution des métaux entre la phase solide et la phase liquide (k_d) par l'équation suivante [36]:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (23)$$

R : la constante des gaz parfait.

T : la température, K.

K_d : le coefficient de distribution de métal (Cr^{3+} , Ni^{2+}) entre la phase aqueuse et solide.

Le K_d est défini par la relation suivante :

$$K_d = \frac{\overline{\text{Métal}}}{\text{Métal}_{\text{aq}}} \quad \text{L/Kg} \quad (24)$$

$\overline{\text{Métal}}$: La concentration de chaque métal dans la phase solide.

Métal_{aq} : La concentration de chaque métal dans la phase aqueuse.

Dans notre travail le K_d va être calculé avec la relation suivante :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad \text{mL/g} \quad (25)$$

C_i : La concentration initial de chaque métal, 20 mg.L⁻¹,

C_e : La concentration à l'équilibre, en mg.L⁻¹,

V : Le volume de chaque solution utilisée, 18 mL,

m : la masse de la résine utilisée, 0,015 g.

Le tracé linéaire de Ln K_d en fonction de (1000/T) est représenté dans la figure 54 pour le chrome (III) et dans la figure 55 pour le nickel (II).

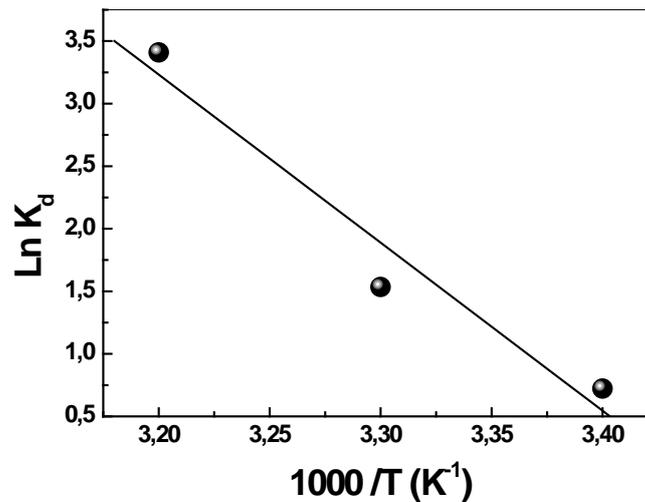


Figure 54: L'évolution de l'équation thermodynamique d'adsorption de chrome (III),
($C_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,015 \text{ g}$; $pH_i=3,90$; $V= 18 \text{ mL}$; $t= 60 \text{ min}$).

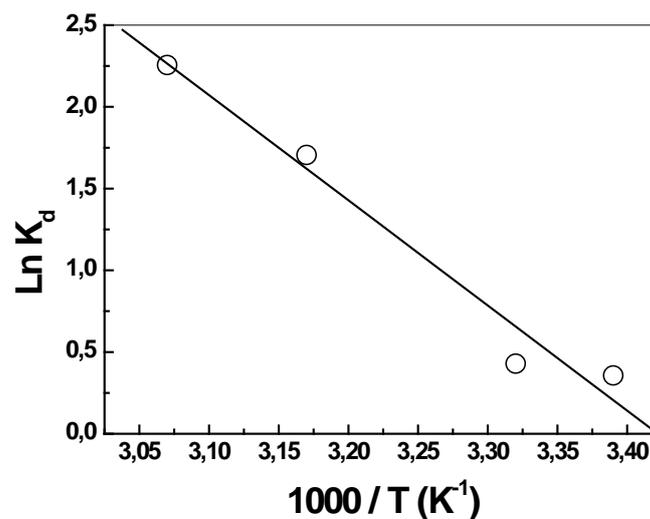


Figure 55: L'évolution de l'équation thermodynamique d'adsorption de nickel (II),
($C_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,015 \text{ g}$; $pH=4,11$; $V= 18 \text{ mL}$; $t= 20 \text{ min}$).

Les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG), sont déterminés graphiquement à l'aide de l'équation de la droite obtenu, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 26: les paramètres thermodynamiques d'adsorption du Cr^{3+} et du Ni^{2+} sur la bentonite sodique.

	ΔH ($J.mol^{-1}$)	ΔS ($J.mol^{-1}K^{-1}$)	$\Delta G(kJ.mol^{-1})$			
			T=295 K	T=301 K	T=315 K	T=326K
Cr^{3+}	111,65	384,27	-113,24	-115,55	-120,93	/
Ni^{2+}	53,48	182,99	-53,92	-55,02	-57,58	-59,60

Les valeurs positives des ΔH trouvées confirment que l'adsorption des ions métalliques de chrome(III) et de nickel(II) sur la bentonite sodique est un processus endothermique; elle nous informe également que la cinétique d'adsorption est lente. Les valeurs de ΔG deviennent de plus en plus négatives avec l'augmentation de la température, ce qui montre que le processus est spontané et favorables, où on remarque une diminution de $-113,24$ à $-120,93$ $KJ.mol^{-1}$ pour le chrome et de $-53,92$ à $-59,60$ $KJ.mol^{-1}$ pour le nickel lors de l'augmentation de température ce qui confirme que l'adsorption est meilleur dans des températures élevées. Les valeurs positives de ΔS , indiquent l'augmentation du désordre pendant l'adsorption entre les deux phases, solides et aqueuses.

7. MECANISME D'ADSORPTION

Le mécanisme d'adsorption des métaux a été proposé par certains auteurs dans leurs travaux pour interpréter ce phénomène. L'adsorption de ces métaux peut être attribuée par les sites négatifs dans la surface de la bentonite sodique selon les équations (26, 27) [37]. La figure 56 illustre le mécanisme d'adsorption de Cr^{3+}/Ni^{2+} par la bentonite sodique via les sites tétraédriques et octaédriques [38].



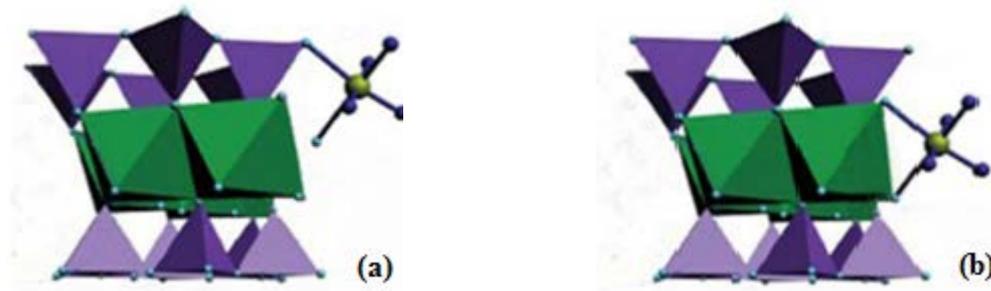


Figure 56: mécanisme d'adsorption de $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ sur la surface de la bentonite sodique :
(a) sur les sites tétraédriques, (b) sur les sites octaédriques.

L'adsorption de ces métaux peut être effectuée par échange d'ions qui se fait entre les ions métalliques et le métal alcalin Na^+ de la bentonite sodique. La figure 57 montre l'échange de Na^+ avec les cations métalliques.

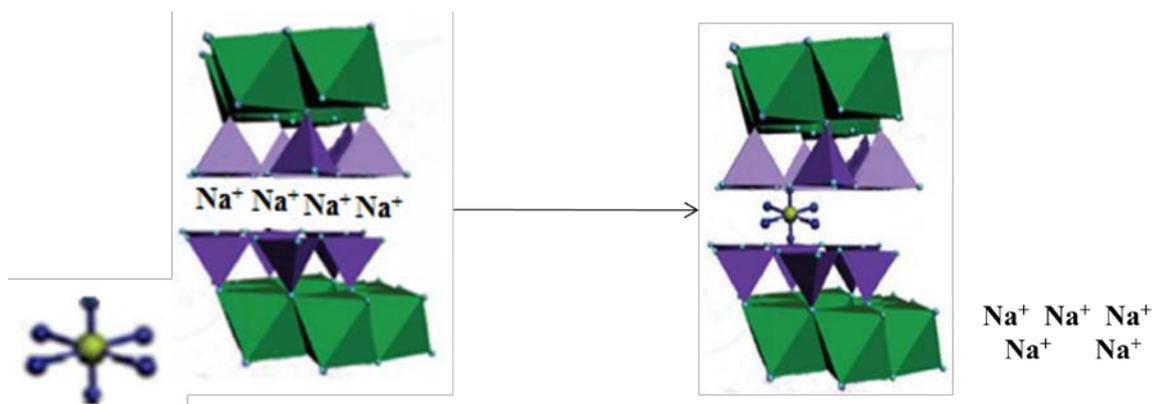


Figure 57 : mécanisme d'adsorption de $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ par échange de sodium avec les ions métalliques.

B. Adsorption du mélange Chrome(III)-Nickel(II) a proportion massique égale sur la bentonite sodique

Dans cette étude, l'adsorption en phase solide des métaux à partir d'une solution bimétallique 20 mg.L^{-1} de chaque métal (chrome (III) et de nickel (II)) est réalisée par la bentonite sodique. Cette étude est effectuée par agitation de 700 tr/min, 0,015 g de la bentonite sodique, pH du milieu : 4,11, température du milieu $22 \text{ }^\circ\text{C}$ et 18 mL de la solution bimétallique. Afin d'optimiser les conditions d'adsorption, une étude paramétrique est menée.

1. Etude cinétique et mesure du temps d'équilibre

L'étude de la cinétique de l'adsorption des deux métaux à partir d'une solution bimétallique est réalisée à différents instants de temps, allant de 1 jusqu'à 90 minutes. Le rendement d'adsorption en fonction de temps est présentée dans les figures 58, 59. Ces figures montrent que l'équilibre est atteint à 60 minutes pour Cr^{3+} et Ni^{2+} dans le mélange nickel-chrome.

Les résultats des figures 60 et 61 montrent aussi que la quantité de métal retenue par un gramme de la bentonite sodique est plus importante pour le Cr^{3+} (13,88 mg.g^{-1}) que celle de Ni^{2+} (4,14 mg.g^{-1}) dans la solution bimétallique.

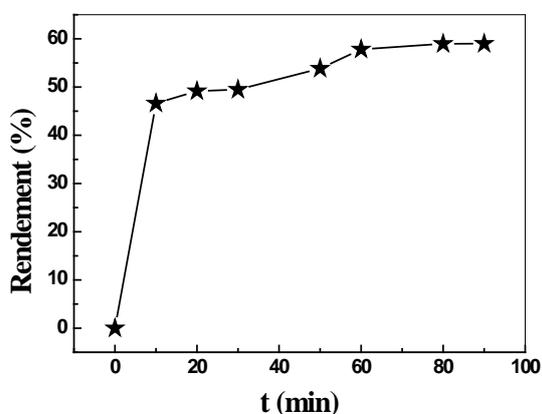


Figure 58: Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption du Cr(III) dans le mélange Cr-Ni.

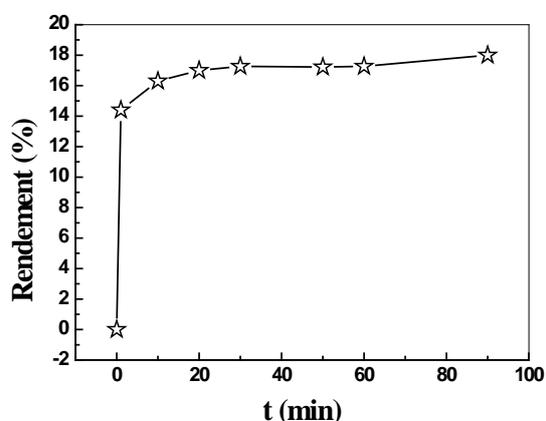


Figure 59: Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption Ni (II) dans le mélange Cr-Ni.

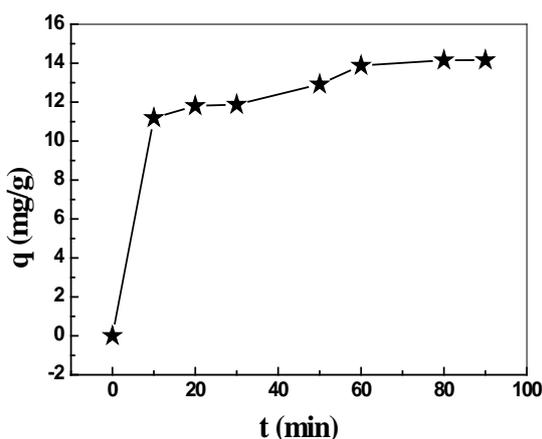


Figure 60: Cinétiques d'adsorption du Cr(III) dans le mélange Cr-Ni sur la bentonite sodique.

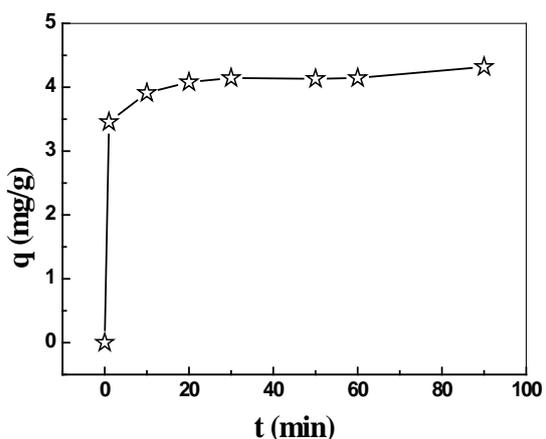


Figure 61: Cinétique d'adsorption du Ni(II) dans le mélange Cr-Ni sur la bentonite sodique.

2. Etude cinétique d'adsorption

Cette étude est basée sur les résultats de l'effet du temps de contact. Afin de déterminer le mécanisme d'adsorption des deux métaux lourds de la solution bimétallique dans la bentonite sodique, deux modèles cinétiques sont testés: le modèle de pseudo-premier ordre (éq.2), le modèle de pseudo-second ordre (éq.4). Les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 27 sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des fig. 62 et 63.

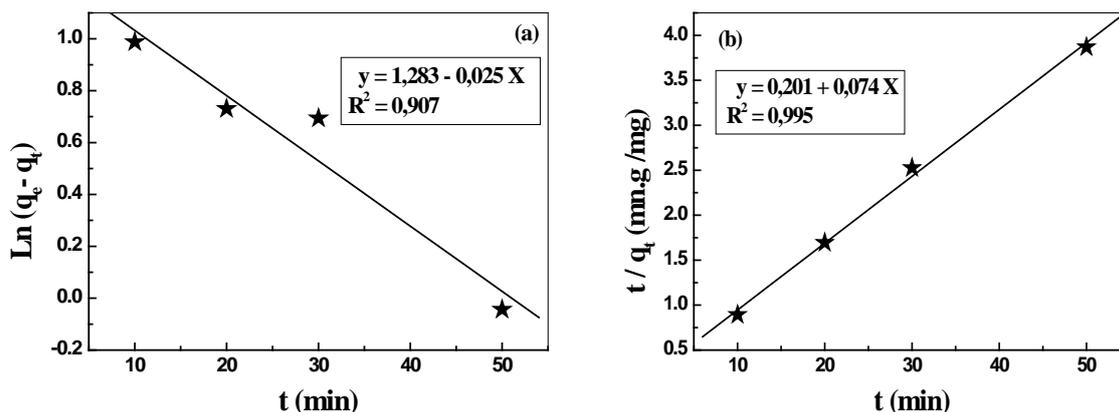


Figure 62: Application des modèles cinétiques d'adsorption de chrome (III) dans le mélange Cr-Ni. (a): *pseudo-premier ordre*, (b): *pseudo-seconde ordre*.

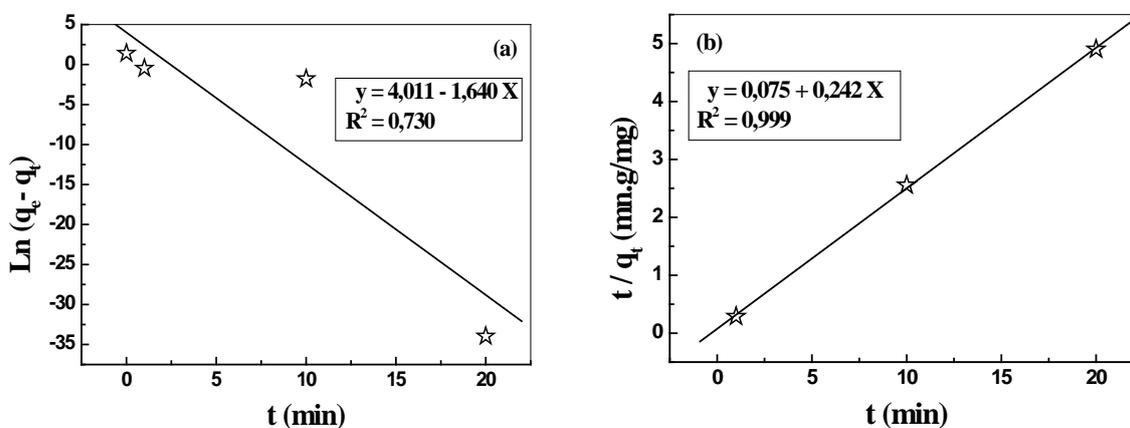


Figure 63: Application des modèles cinétiques d'adsorption de nickel (II) dans le mélange Cr-Ni. (a): *pseudo-premier ordre*, (b): *pseudo-seconde ordre*.

Tableau 27: Paramètres cinétiques d'adsorption de par la bentonite sodique.

	q_e (exp.), mg.g^{-1}	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
Cr^{3+}	13,88	$R^2 = 0,907$ $q_e(\text{calc.}) = 3,61 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1 = 0,025$	$R^2 = 0,995$ $q_e(\text{calc.}) = 13,51 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2 = 0,027$
Ni^{2+}	4,14	$R^2 = 0,730$ $q_e(\text{calc.}) = 55,20 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1 = 1,904$	$R^2 = 0,999$ $q_e(\text{calc.}) = 4,13 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2 = 0,782$

D'après les figures 62 et 63, et d'après les résultats du tableau 27, l'adsorption de chrome (III) et de nickel (II) dans le mélange (Cr-Ni) par la bentonite sodique suit le modèle de pseudo-second ordre; ces résultats sont confirmés par les valeurs de coefficient de corrélation et les valeurs théoriques de q_e trouvées (tableau 27).

3. Effet de pH sur l'adsorption du mélange binaire Cr-Ni

L'étude de l'effet du pH initial sur l'adsorption de Cr^{3+} et de Ni^{2+} dans le mélange a été réalisé en variant le pH de la phase aqueuse et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont donnés dans les figures (64,65).

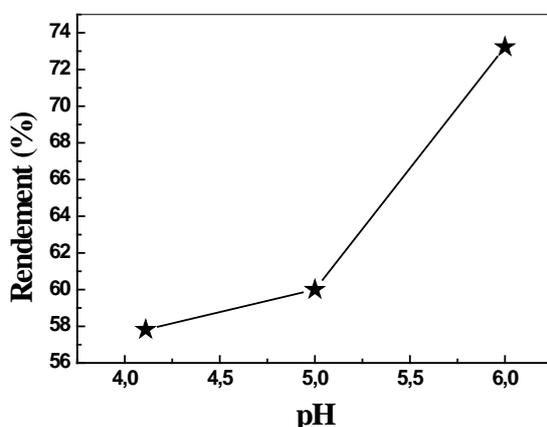


Figure 64: Influence du pH sur l'adsorption de chrome (III) dans le mélange Cr-Ni.

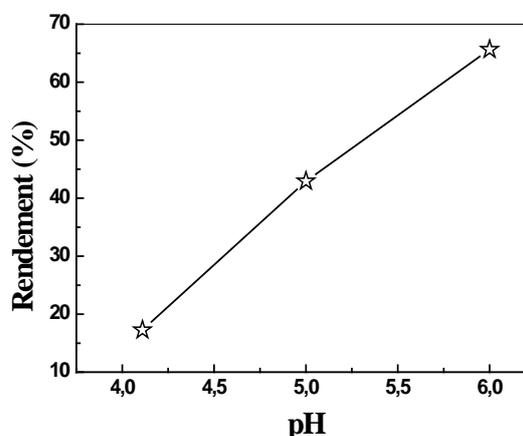


Figure 65: Influence du pH sur l'adsorption de nickel (II) dans le mélange Cr-Ni.

Les deux figures précédentes montrent que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de pH où il passe de 57,82 % à 73,23% pour le chrome (III) et de 17,27 % à 65,64 % pour le nickel. Ces résultats montrent que l'adsorption du chrome (III) et du nickel (II) dans le mélange Cr-Ni atteint son maximum à un pH de 6. Ces résultats sont attribués à la

déprotonation du milieu lors de l'augmentation de pH qui diminue la compétition entre les deux ions métalliques et les protons du milieu acide sur les sites d'adsorption [12- 14, 39].

4. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du mélange binaire Cr-Ni

L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du chrome (III) et du nickel (II) dans le mélange Cr-Ni par la bentonite sodique a été réalisé dans les conditions opératoires déjà citées (paragraphe 7) et pour des solutions synthétique de l'ordre de : 4 à 20 mg.L⁻¹.

Les résultats de mesure obtenus sont présentés dans les figures (66, 67).

La capacité maximale d'adsorption dans le mélange est de 13,88 mg.g⁻¹ pour le chrome(III) et 6,57 mg.g⁻¹ pour le nickel(II).

D'après ces résultats, nous constatons que les valeurs des quantités maximales adsorbées des éléments considérés par un gramme de bentonite sodique en mélange sont inférieures à celles mesurées en éléments séparément (16,15 mg.g⁻¹ pour le chrome(III) et 14,11 mg.g⁻¹ pour le nickel (II)).et l'adsorption du chrome (III) dans la solution bimétallique est la plus importante. Pour le nickel (II), son adsorption sur la bentonite sodique en mélange est moyennement faible. Ces résultats peuvent être expliqués par la différence des rayons atomiques et ioniques des ions métalliques considérés [40]; d'autre part, l'adsorption des métaux dépend principalement de sa nature et de sa taille [41].

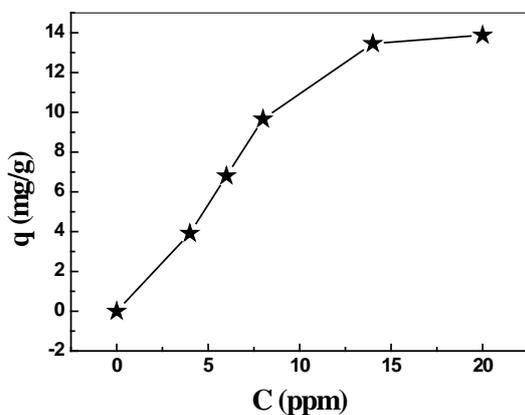


Figure 66: Isothermes d'adsorption de chrome(III) dans le mélange Cr-Ni sur la bentonite sodique.

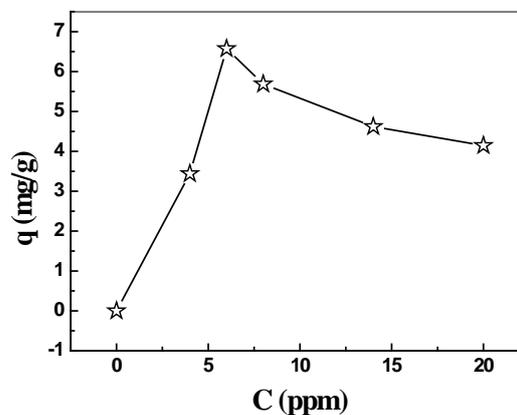


Figure 67: Isothermes d'adsorption de nickel(II) dans le mélange Cr-Ni sur la bentonite sodique

II. ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LA BENTONITE MODIFIEE

Dans cette partie, l'adsorption du chrome(III) et de nickel (II) sont effectuée par la bentonite modifiée organiquement par le sel de bisimidazolium afin de comparer l'efficacité de cette bentonite avec la bentonite sodique.

Ainsi l'adsorption des métaux par les bentonites modifiées est réalisée dans les mêmes conditions que par la bentonite sodique : $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 18 \text{ mL}$; m (bentonite) = 0,015g, $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+}) = 3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+}) = 4,11$; $T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$.

A. Adsorption du Chrome (III) et du Nickel (II)

1. Cinétiques d'adsorption des métaux lourds

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du Cr^{3+} et du Ni^{2+} par la bentonite modifiée est réalisée jusqu'à 120 minutes. Les figures (68, 69, 70, 71) représentent la capacité d'adsorption et Le rendement d'adsorption en fonction du temps respectivement.

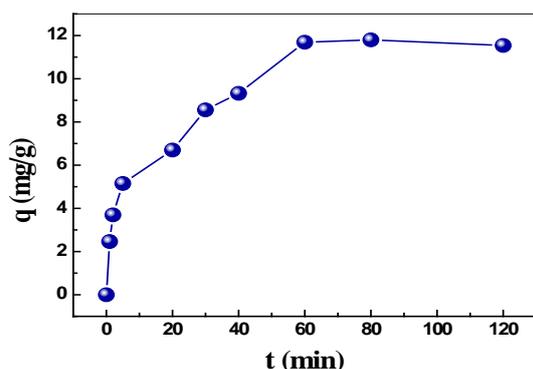


Figure 68: Cinétiques d'adsorption du Cr (III) sur la bentonite modifiée. ($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 18 \text{ mL}$; $m = 0,015 \text{ g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+}) = 3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+}) = 4,11$; $T = (22 \pm 2^\circ \text{C})$).

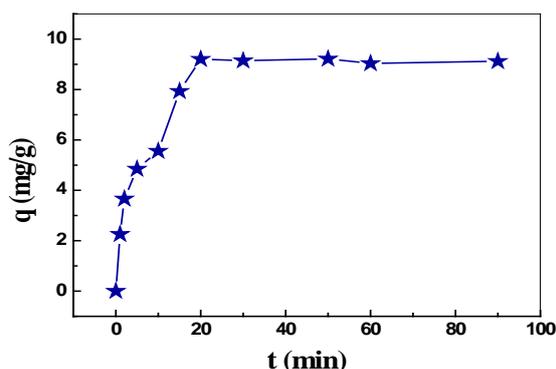


Figure 69: Cinétique d'adsorption du Ni (II) sur la bentonite modifiée. ($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 18 \text{ mL}$; $m = 0,015 \text{ g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+}) = 3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+}) = 4,11$; $T = (22 \pm 2^\circ \text{C})$).

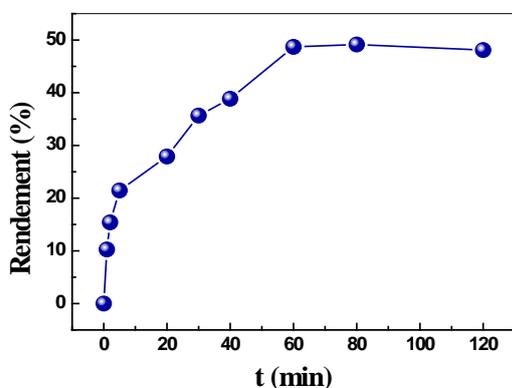


Figure 70: Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption du chrome (III).

($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 18 \text{ mL}$; $m = 0,015 \text{ g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+}) = 3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+}) = 4,11$; $T = (22 \pm 2^\circ \text{C})$).

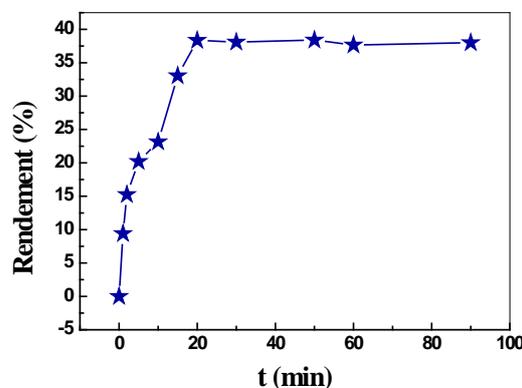


Figure 71: Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption du nickel (II).

D'après les courbes obtenues, on constate une forte augmentation de la capacité d'adsorption et de rendement des deux cations métalliques (Cr^{3+} , Ni^{2+}). Les capacités d'adsorption en ions Cr (III) et Ni (II) sont respectivement $q_e = 11,70 \text{ mg/g}$ (48.7 %) et $q_e = 9,204 \text{ mg/g}$ (38.35 %). L'équilibre est atteint après 60 minutes pour le chrome (III) et 20 minutes pour le Ni (II).

Le temps d'équilibre d'adsorption de Cr(III) et de Ni(II) par la bentonite modifiée est le même que par la bentonite sodique mais avec une diminution de la capacité d'adsorption (Les capacités d'adsorption en ions Cr (III) et Ni (II) par la bentonite sodique sont respectivement $q_e = 16,14$ et $14,11 \text{ mg.g}^{-1}$)

1-1 Etude cinétique d'adsorption des métaux lourds

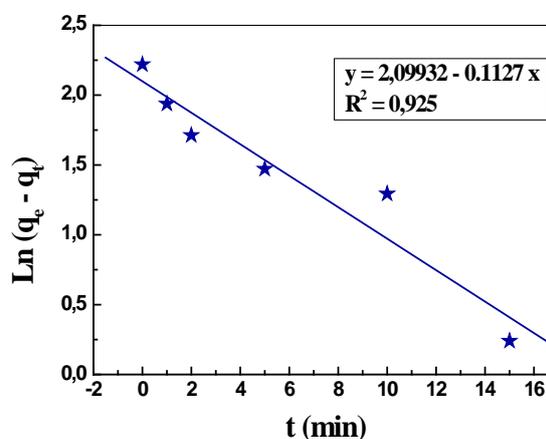
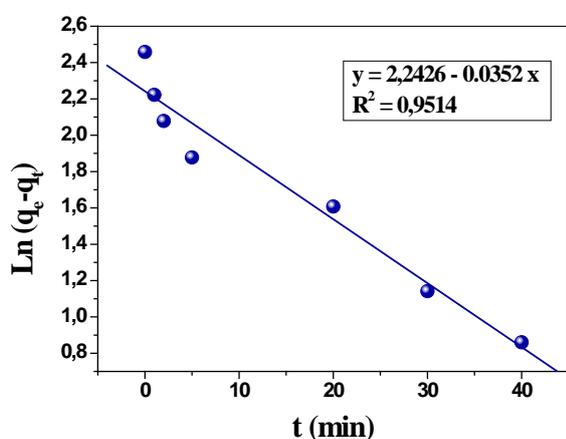


Figure 72: Courbe du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de chrome (III) par la bentonite modifiée. **Figure 73:** Courbe du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de nickel (II) par la bentonite modifiée. ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$).

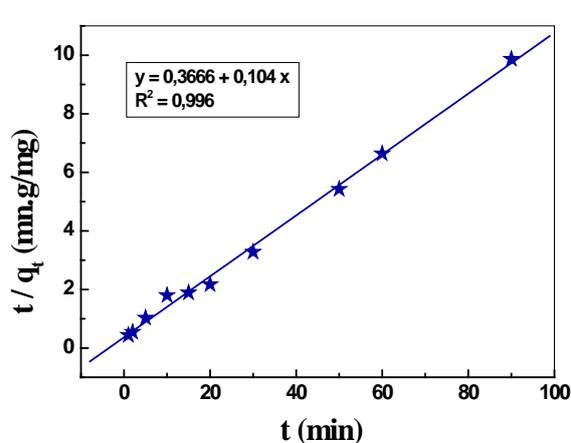
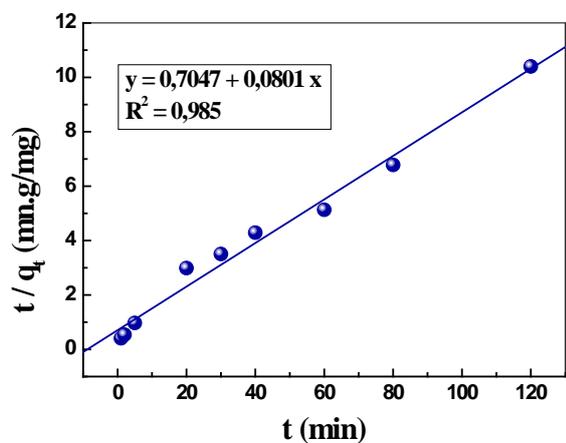


Figure 74: Courbe du pseudo- second ordre pour l'adsorption de chrome (III) par la bentonite modifiée. **Figure 75:** Courbe du pseudo- second ordre pour l'adsorption de nickel (II) par la bentonite modifiée. ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$).

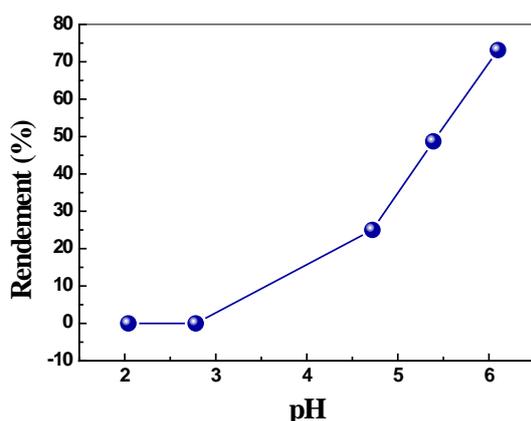
Tableau 28: Paramètres cinétiques d'adsorption de Cr (III) et Ni (II) par la bentonite modifiée.

	q_e (exp.), $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Pseudo-premier order	Pseudo-second order
Cr^{3+}	11,688	$R^2 = 0,951$ $q_e(\text{calc.}) = 9,41 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $K_1 = 0,035$	$R^2 = 0,985$ $q_e(\text{calc.}) = 12,48 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $K_2 = 0,0091$
Ni^{2+}	9,204	$R^2 = 0,925$ $q_e(\text{calc.}) = 8,16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $^1K_1 = 0,113$	$R^2 = 0,996$ $q_e(\text{calc.}) = 9,615 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $K_2 = 0,0029$

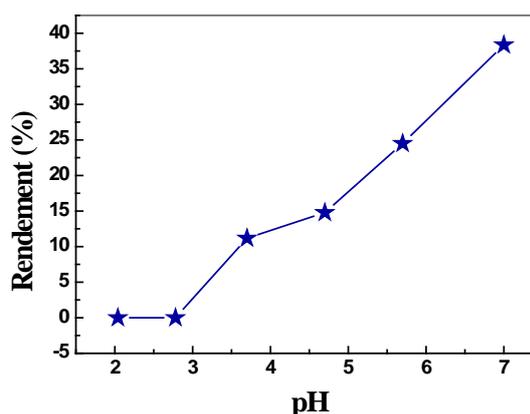
D'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 28 qui sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des équations 2 et 4, on remarque que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit parfaitement les résultats expérimentaux.. Le coefficient de corrélation obtenue dans le cas du pseudo-second ordre (tableau 28) est très élevé, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique d'adsorption de chrome (III) et de nickel (II) par la bentonite modifiée. Aussi, la capacité d'adsorption des ions Cr^{3+} et Ni^{2+} (q_e) déduite de ce modèle est plus proche à celle trouvée expérimentalement (tableau 28).

2. ETUDE PARAMETRIQUE

2.1. Effet du pH

**Figure 76:** Influence du pH sur l'adsorption de chrome(III).

($C_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $V = 18 \text{ mL}$; $m = 0,015 \text{ g}$; $t_{(\text{Cr}^{3+})} = 60 \text{ min}$; $t_{(\text{Ni}^{2+})} = 20 \text{ min}$; $T = (22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$).

**Figure 77:** Influence du pH sur l'adsorption de nickel(II).

D'après les résultats on remarque que le milieu acide fort défavorise l'adsorption des deux ions métalliques. Le rendement d'adsorption atteint une valeur maximale de 73,142% pour le chrome (III) à un pH=6,1, et 38,35% à un pH=7 pour le nickel (II).

Par rapport à la bentonite sodique, les rendements d'adsorption des deux métaux sont plus faibles.

2.2. Effet de la concentration initiale en métal

L'effet de la concentration initiale en Cr(III) et Ni (II) a été étudié en variant les concentrations initiales de Cr(III) et de Ni (II) entre 4 et 20 mg.L⁻¹ et en utilisant 0,015g de la bentonite modifiée.

La vitesse d'agitation (700 tpm) et le temps de contact (60 min) pour le Chrome et (20min) pour le Nickel sont gardés constants. Le volume des solutions dans cette étude est égal à 18 mL. Les résultats obtenus sont résumés dans les Figure 78 et 79.

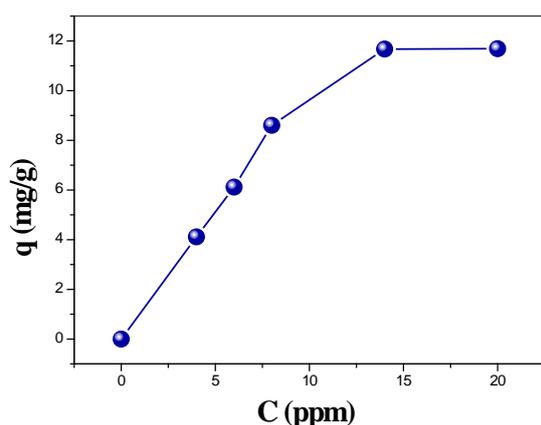


Figure 78: Isothermes d'adsorption de chrome(III) sur la bentonite modifiée ($pH_i=3,90$, $t=60min$), $t=20min$).

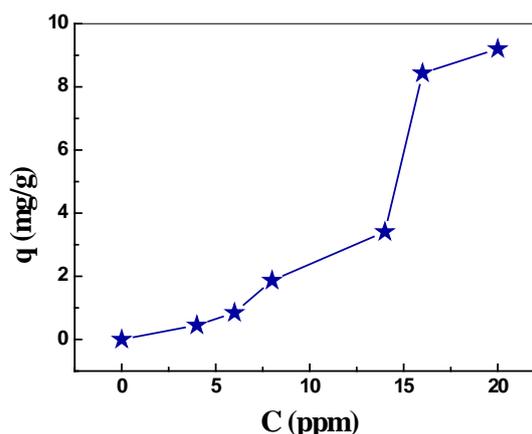


Figure 79: Isothermes d'adsorption de nickel(II) sur la bentonite modifiée ($pH_i=4,11$).

($V=18mL$, $m=0,015g$, $T=22\pm 2^\circ C$).

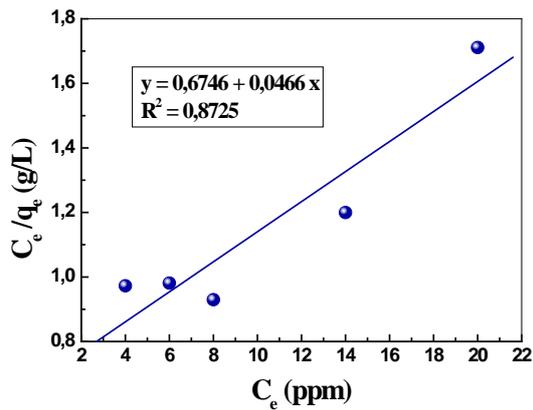
Les figures 78 et 79 montrent que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale pour les deux métaux. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de moles des ions Cr(III) et Ni (II) ce qui pousse l'équilibre d'adsorption vers la formation de plus de complexes de métal dans la phase solide (principe de Le Chatelier). On remarque aussi que la capacité maximale de sorption en ions Cr(III) et Ni(II) sur la Bentonite-Na⁺ est meilleur par rapport à la Bentonite modifiée.

Le tableau 29 montre une comparaison entre les deux bentonites.

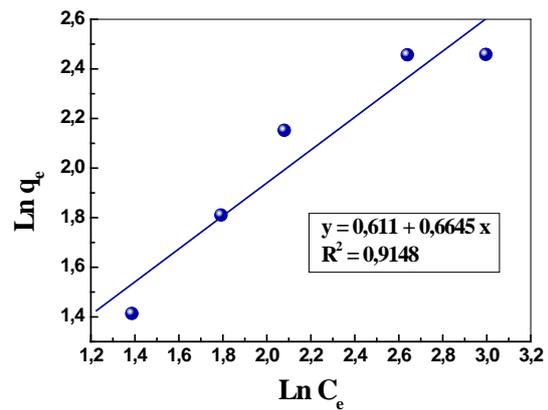
Tableau 29 : la capacité maximale d'adsorption des métaux par la Bentonite-Na⁺ et la Bt- p.imidazolium

Métaux	Cr (III)	Ni (II)
q _m d'adsorption par Bentonite-Na ⁺ (mg/g)	16,15	14,11
q _m d'adsorption par Bt- p.imidazolium (mg/g)	11,69	9,204

2.2.1. Isotherme d'adsorption des ions Cr (III) et Ni (II)

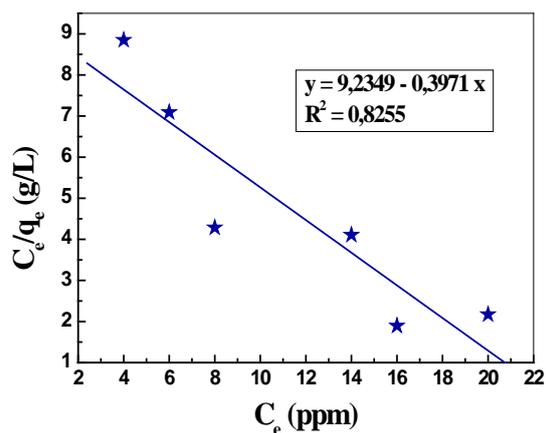


a). *Modèle de Langmuir.*

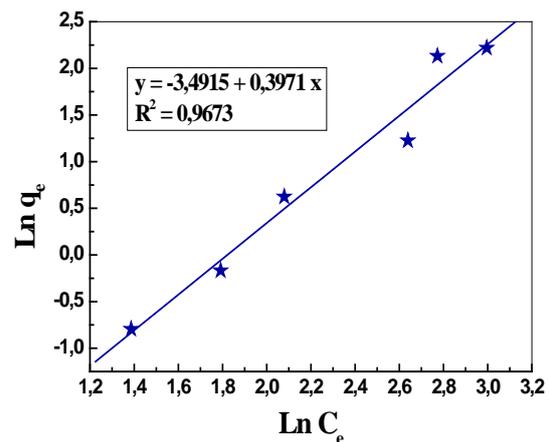


b). *Modèle de Freundlich.*

Figure 80: Linéarisation des modèles d'adsorption pour le chrome (III) par la bentonite modifiée.



a). *Modèle de Langmuir.*



b). *Modèle de Freundlich.*

Figure 81: Linéarisation des modèles d'adsorption pour le nickel (II) par la bentonite modifiée.

Les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich pour les deux métaux étudiés sont regroupés dans le tableau 30.

Tableau 30: Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption par la bentonite modifiée.

	isotherme Langmuir	isotherme Freundlich
Cr ³⁺	R ² = 0,872 K _L = 0,069 q _m = 21,46 mg.g ⁻¹	R ² = 0,915 K _F = 1,842 n = 1,505
Ni ²⁺	R ² = 0,825 K _L = 0,043 q _m = 2,518 mg.g ⁻¹	R ² = 0,967 K _F = 0,0304 n = 0,5217

D'après les résultats et d'après les coefficients de corrélation, on peut dire que le modèle de Langmuir n'est pas adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption des deux métaux par la bentonite modifiée et que le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption.

3. ETUDE THERMODYNAMIQUE

3.1. Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption des métaux est étudié aux températures allant de 22 °C jusqu'à 57 °C. Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures 82 et 83.

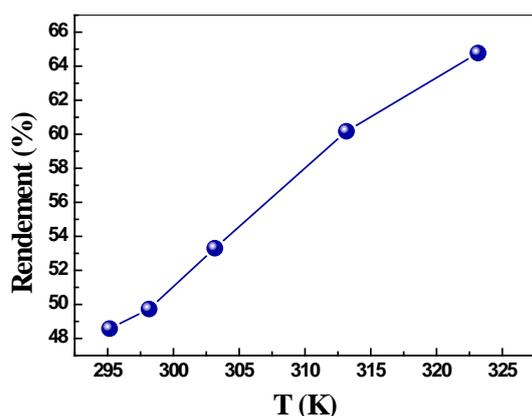


Figure 82: Influence de la température sur l'adsorption de chrome (III).

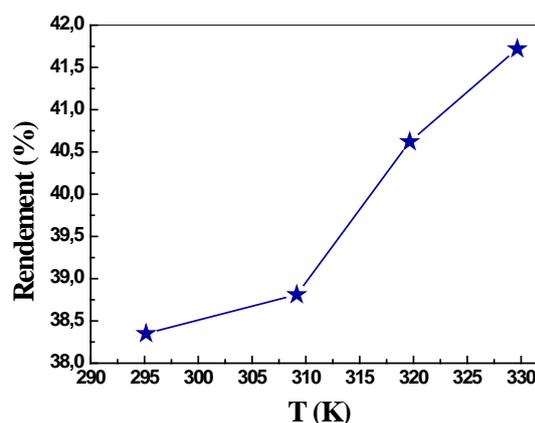


Figure 83: Influence de la température sur l'adsorption de nickel (II).

La température du milieu est un paramètre important qui influence la capacité d'adsorbant [42].

D'après les résultats obtenus, on remarque que l'augmentation de la température provoque une augmentation de rendement d'adsorption de Chrome et de Nickel par la bentonite modifiée (c'est le même effet que par la Bentonite- Na^+).

Cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la surface et des pores de la bentonite modifiée sous l'action de la chaleur.

B. Adsorption du mélange Chrome(III)-Nickel(II) a proportion égale sur la bentonite modifiée :

1. Détermination du temps d'équilibre

L'étude de la cinétique de l'adsorption de Cr (III) et de Ni(II) à partir des solutions bimétalliques est réalisée à différents instants de temps, allant de 1 jusqu'à 120 minutes.

Ils sont soumis à des agitations de 700 tpm et pour une concentration de 20 ppm.

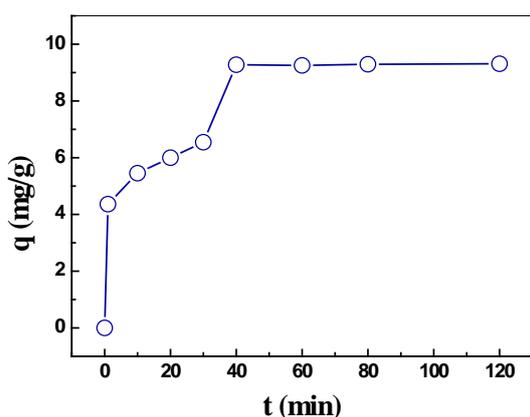


Figure 84: *Cinétiques d'adsorption du Cr(III) dans le mélange Cr-Ni sur la bentonite modifiée.*

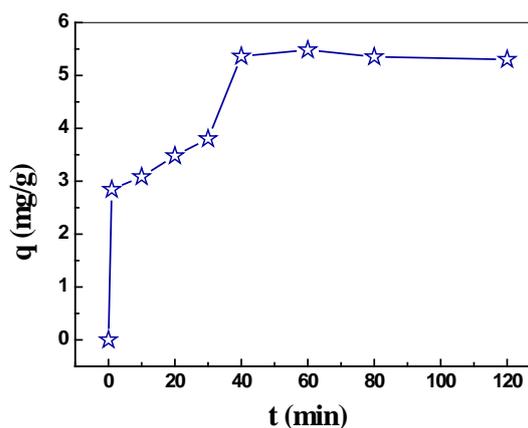


Figure 85: *Cinétique d'adsorption du Ni(II) dans le mélange Cr-Ni sur la bentonite modifiée.*

Les résultats des figures 84 et 85 montrent que l'équilibre est atteint à 40 minutes pour Cr^{3+} et Ni^{2+} dans le mélange nickel-chrome (cinétique rapide par rapport à l'adsorption par la Bentonite- Na^+).

La même remarque par rapport à la Bentonite- Na^+ c'est que la quantité de métal retenue par un gramme de la bentonite modifiée est plus importante pour le Cr^{3+} ($9,28 \text{ mg.g}^{-1}$) que celle de Ni^{2+} ($5,36 \text{ mg.g}^{-1}$) dans la solution bimétallique.

2. Effet de pH

Pour étudier l'effet du pH de la solution sur l'adsorption des métaux par la bentonite modifiée, nous avons ajusté le pH initial de la solution à différentes valeurs.

Les résultats obtenus sont montrés dans les figures 86 et 87.

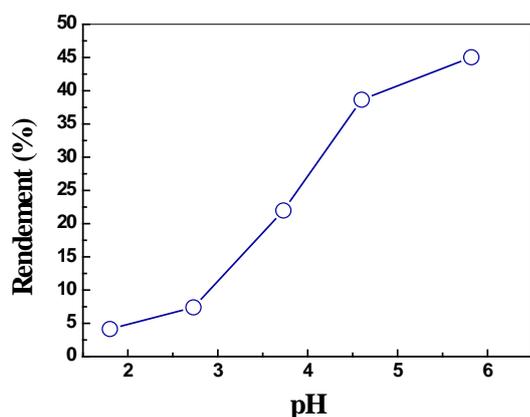


Figure 86: Influence du pH sur l'adsorption de chrome (III) dans le mélange Cr-Ni.

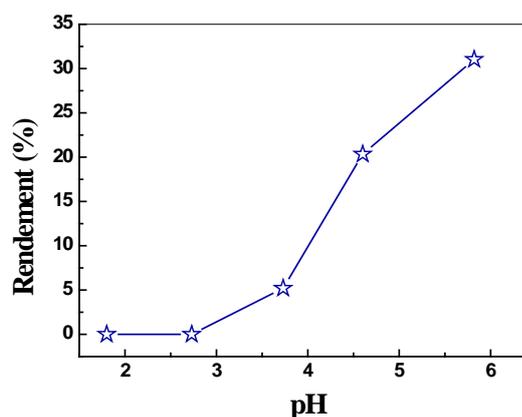


Figure 87: Influence du pH sur l'adsorption de nickel (II) dans le mélange Cr-Ni.

Les deux figures précédentes montrent que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de pH où il atteint une valeur maximale de 45% pour le chrome (III) et de 30% pour le nickel. Ces résultats montrent que l'adsorption du chrome (III) et du nickel (II) dans le mélange Cr-Ni atteint son maximum à un pH de 6.

3. Effet de la concentration initiale

Les figures 88-89 représentent l'effet de la concentration initiale de chaque métal sur la quantité des ions métalliques Cr^{3+} ou Ni^{2+} adsorbés par la bentonite modifiée

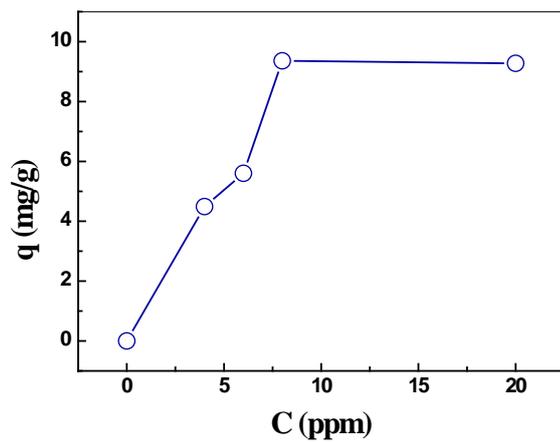


Figure 88: Isothermes d'adsorption de chrome(III) dans le mélange Cr-Ni sur la bentonite modifiée.

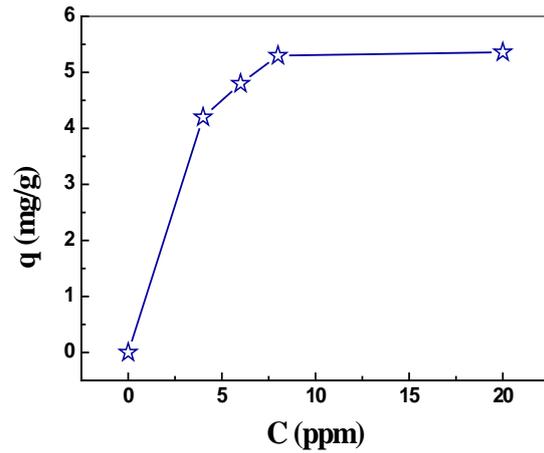


Figure 89: Isothermes d'adsorption de nickel(II) dans le mélange Cr-Ni sur la bentonite modifiée.

Ces figures indiquent que plus la concentration initiale en métal augmente, plus la quantité de métal sorbé à l'équilibre augmente.

La capacité maximale d'adsorption est de $9,36 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le chrome(III) et $5,36 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le nickel(II). Ces valeurs indiquent que la bentonite modifiée diminue le rendement et l'efficacité d'adsorption de Chrome (III) et de Nickel (II) par rapport à la bentonite sodique.

Chapitre 2: Application à l'adsorption des colorants

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de trois colorants Bezathren (Rouge, Bleu et Vert) par la bentonite sodique. Avant d'entamer l'étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption des colorants, on a d'abord déterminé (λ_{\max}) pour laquelle l'absorbance est maximale.

I. Courbe d'étalonnage

1. Détermination de λ_{\max}

Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution à partir de solutions mères des colorants à 1000 mg/L. Pour les trois colorants nous avons choisi la concentration de 50 mg/L. Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de (400–800 nm) nous a permis de déduire λ_{\max} pour chaque colorant.

Tableau 31: Les valeurs de λ_{\max} des colorants utilisés

Colorant	λ_{\max} (nm)
Bleu	600
Vert	638
Rouge	510

En se basant sur ces résultats, nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour les trois colorants utilisés afin de déterminer les domaines de concentration pour les quels la loi de Beer–Lambert est respectée (obtention d'une droite).

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

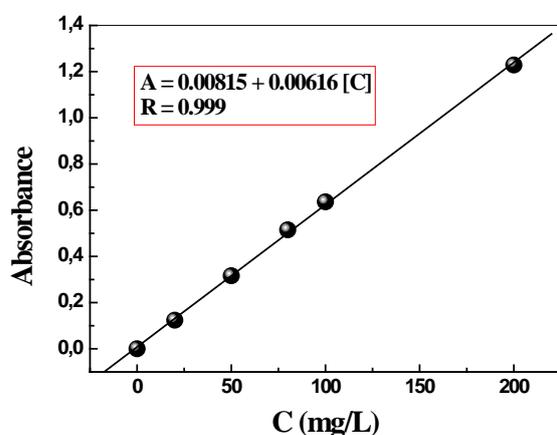


Figure 90 : Courbe d'étalonnage du Rouge

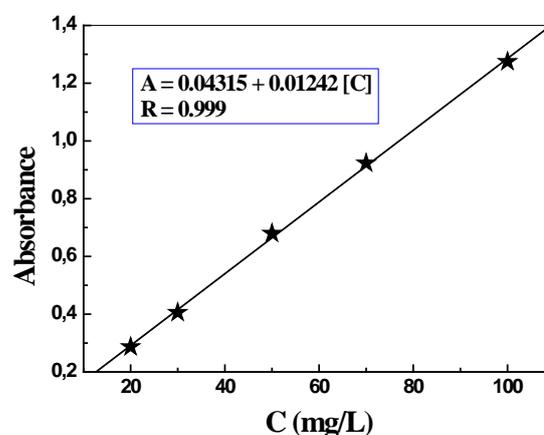


Figure 91 : Courbe d'étalonnage du Bleu

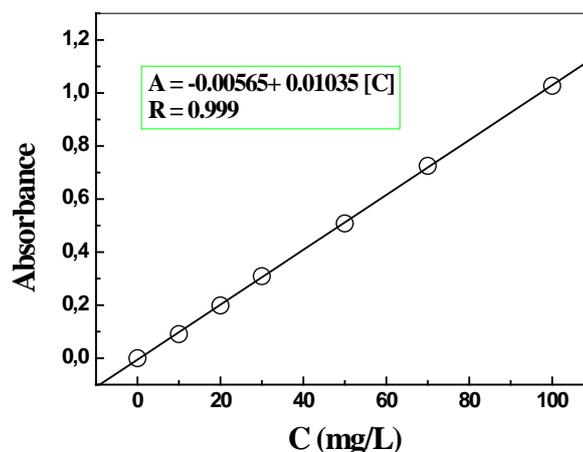


Figure 92 : Courbe d'étalonnage du Vert

II. Etude de l'adsorption des colorants par la bentonite sodique

A. Etude cinétique

1. Détermination du temps d'équilibre

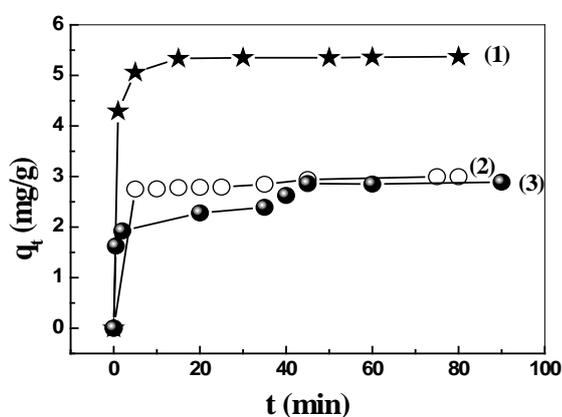


Figure 93: Cinétique d'adsorption des trois colorants sur la bentonite-Na⁺

(1) : Bleu (2) : Vert (3) : Rouge

La cinétique d'adsorption des colorants sur la bentonite sodique présente la même allure pour les trois colorants, elle est caractérisée par une forte adsorption de colorant dès les premières minutes de contact, suivie d'une lente augmentation jusqu'à atteindre l'équilibre.

A l'équilibre, notre bentonite sodique fixe mieux le Bleu que le Rouge et le Vert. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 32: Quantité de colorant fixée par la bentonite sodique

Colorant	Quantité adsorbée (mg/g)	Temps d'équilibre (min)
Bleu	5,334	15
Vert	2,94	45
Rouge	2,86	45

Dans notre étude précédente, nous avons montré que la capacité d'adsorption est inversement proportionnelle à la taille moléculaire du colorant. La diffusion des molécules de colorant dans les pores et les couches de bentonite sera plus importante si le volume des molécules est faible [43]. Par conséquent, si la taille des molécules de colorant est plus grande, la saturation des sites d'adsorption dans la bentonite sera plus rapide.

Les calculs géométriques effectués par le logiciel Gaussian donnent les tailles moléculaires suivantes pour les trois colorants: Bezathren-Red (277.28 \AA^3), Bezathren-Vert (141.22 \AA^3) et le Bezathren-Bleu (313.49 \AA^3)

. La molécule de colorant Bezathren-Blue est la plus grande par rapport aux autres colorants c'est pourquoi la saturation des sites d'adsorption dans la bentonite sera la plus rapide.

2. Modèle cinétique

Modèle du pseudo premier ordre

Dans ce modèle, on suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible [44].

Les courbes de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation pour les trois colorants sont représentées dans la Figure 94.

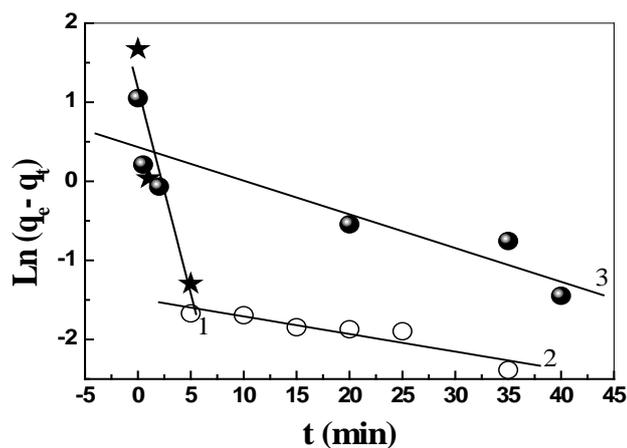


Figure 94 : Courbes du pseudo premier ordre pour l’adsorption des colorants par la bentonite–Na+
 (1) : Bleu (2) : Vert (3) : Rouge

Les coefficients de corrélation de chaque droite obtenue, q_e (capacité de rétention théorique) et la constante K_1 calculés sont représentés dans le Tableau 24

✚ Modèle du pseudo second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [44].

La courbe de t/q_t en fonction de t est représentée dans la Figure 95.

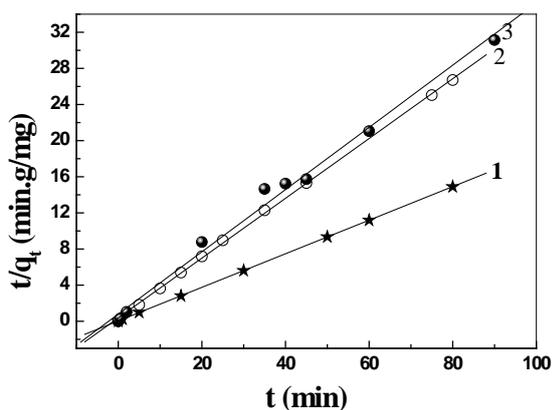


Figure 95 : Courbes du Pseudo second ordre pour l’adsorption des colorants par la bentonite–Na+
 (1) : Bleu (2) : Vert (3) : Rouge

De cette figure, on remarque que les courbes sont presque des droites. Les coefficients de corrélation obtenues (tableau 33) est très élevé, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique d'adsorption des trois colorants par la bentonite- Na^+ . Aussi, les capacités d'adsorption (q_e) déduites de ce modèle sont plus proches à celles trouvées expérimentalement (tableau 33).

Tableau 33: Paramètres des modèles de pseudo premier ordre et de second ordre pour l'adsorption des colorants par la bentonite- Na^+

	q_e (exp.)	Pseudo premier ordre	Pseudo-second ordre
Bezathren-Bleu	5.334 mg.g^{-1}	$R^2 = 0.854$ $q_e(\text{calc}) = 3.249 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1 = 5.194 \text{ min}^{-1}$	$R^2 = 0.9999$ $q_e(\text{calc}) = 5.385 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2 = 0.761 \text{ min}^{-1}$
Bezathren-Vert	2.94 mg.g^{-1}	$R^2 = 0.5272$ $q_e(\text{calc}) = 0.675 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1 = 0.0685 \text{ min}^{-1}$	$R^2 = 0.9995$ $q_e(\text{calc}) = 3.039 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2 = 0.225 \text{ min}^{-1}$
Bezathren-Rouge	2.86 mg.g^{-1}	$R^2 = 0.8027$ $q_e(\text{calc}) = 1.542 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1 = 0.0426 \text{ min}^{-1}$	$R^2 = 0.9995$ $q_e(\text{calc}) = 2.942 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2 = 0.108 \text{ min}^{-1}$

B. Etude paramétrique

1. Effet de la concentration initiale

Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes d'échange reliant la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g).

Les résultats obtenus sont résumés dans la Figures 100. Pour un couple adsorbant-adsorbât, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration, et les isothermes d'adsorption sont représentées en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante.

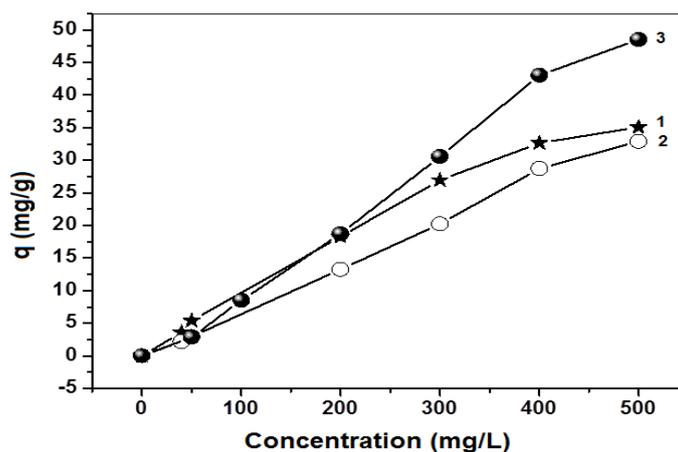


Figure 96: L'effet de la variation de la concentration initiale des trois colorants sur la capacité de rétention.

(1) : Bleu (2) : Vert (3) : Rouge

La figure 96 montre que la capacité d'adsorption augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants. La capacité maximale d'adsorption de colorant Bezathren-Bleu est de 35.08 mg.g⁻¹, 32.88 mg.g⁻¹ pour le Bezathren-Vert et 48.52 mg.g⁻¹ pour le Bezathren-Rouge. L'augmentation de la concentration initiale en colorant améliore la force d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant, qu'il faut vaincre les résistances de transfert de la masse entre eux [43]. Cette augmentation est devenue plus lente après 300 ppm, c'est à cause de la saturation de la plupart des sites d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale de colorants

1.1. Les isothermes d'adsorption

Pour la modélisation des isothermes d'adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich. Les constantes des équations de Langmuir (Eq. 9) et de Freundlich (Eq. 12) sont déterminées graphiquement.

L'application des équations linéarisées de Langmuir et de Freundlich aux résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la concentration des colorants sur la quantité des colorants sorbées par gramme de Bentonite-Na⁺ a donné la Figure 97 suivante:

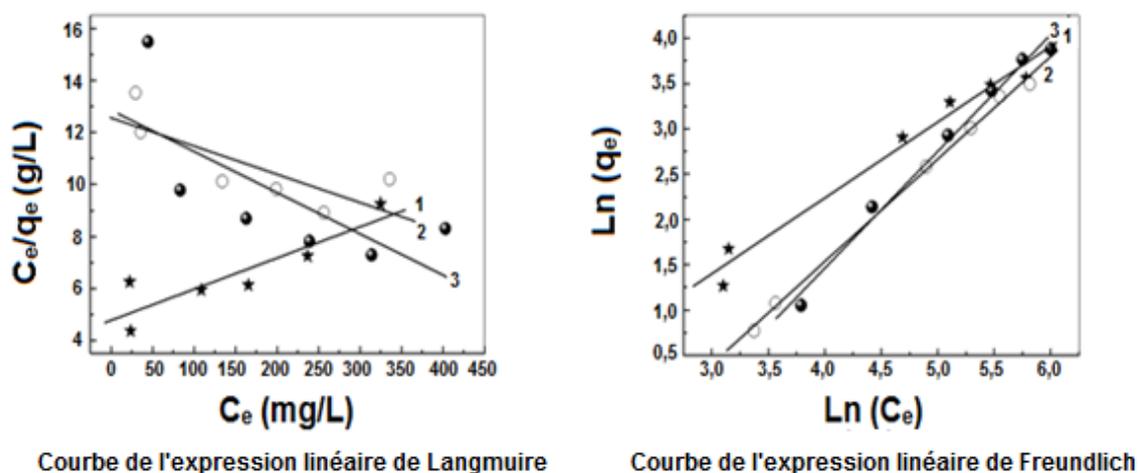


Figure 97: Linéarisation des modèles d'adsorption pour les colorants par la Bentonite- Na^+
 (1) : Bleu (2) : Vert (3) : Rouge

Les constantes évaluées ont été donnés dans le tableau 34.

Tableau 34: Calculs des paramètres de Langmuir et de Freundlich

	$q_m(\text{exp.}),$ mg.g^{-1}	Langmuir isotherm	Freundlich isotherm
Bezathren-Blue	5.334	$R^2 = 0.785$ $q_m(\text{calc.}) = 83.33 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_L = 0.00251 \text{ (L/mg)}$	$R^2 = 0,974$ $K_F = 0.330$ $n = 1.196$
Bezathren-Green	2.94	$R^2 = 0.620$ $q_m(\text{calc.}) = 100 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_L = 0.0008 \text{ (L/mg)}$	$R^2 = 0.997$ $K_F = 0.050$ $n = 0.884$
Bezathren-Red	2.86	$R^2 = 0.518$ $q_m(\text{calc.}) = 66.66 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_L = 0.0012 \text{ (L/mg)}$	$R^2 = 0.988$ $K_F = 0.025$ $n = 0.776$

La comparaison entre les deux coefficients de corrélations (isotherme de Langmuir ($R^2 \leq 0,785$) et isotherme de Freundlich ($R^2 \geq 0,974$)) montre que pour les mêmes concentrations choisis, c'est le modèle de Freundlich qui décrit mieux l'adsorption des trois colorants sur notre Bentonite sodique dans nos conditions de travail ; aussi le modèle de Langmuir prédit des capacités d'adsorption très élevés par rapport à ce que nous avons trouvé expérimentalement. Ces résultats confirment l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées.

2. Effet du pH initial de la phase aqueuse

L'étude de l'effet de pH initial sur l'adsorption des colorants a été réalisée en variant le pH initial de la phase aqueuse entre 1,1 et 6,73 et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés dans la Figure 98.

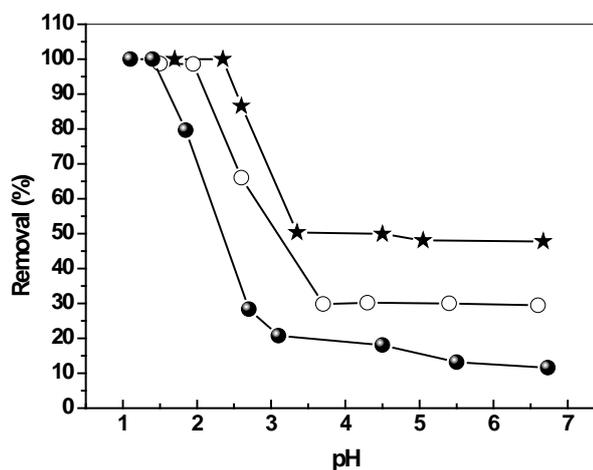


Figure 98: Effet du pH initial en phase aqueuse sur le rendement d'adsorption.

De la Figure 98, on observe une augmentation du rendement lorsque le pH initial est diminué. Il atteint une valeur maximale autour du pH = 1,4 pour Bezathren-Rouge (100%), pH = 1,5 pour Bezathren-Vert (98,7%) et pH = 2,35 pour Bezathren-Bleu (100%)

3. Effet de la température

L'étude de l'effet de température a été réalisée en effectuant des adsorptions aux différentes températures de 22°C à 55°C. Les résultats obtenus sont représentés sur les Figure 99-100.

Cette étude nous permet de déterminer les différents paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS) de l'adsorption des colorants par la bentonite sodique. Les résultats obtenus sont mentionnés dans les figures 101 et Tableau 35.

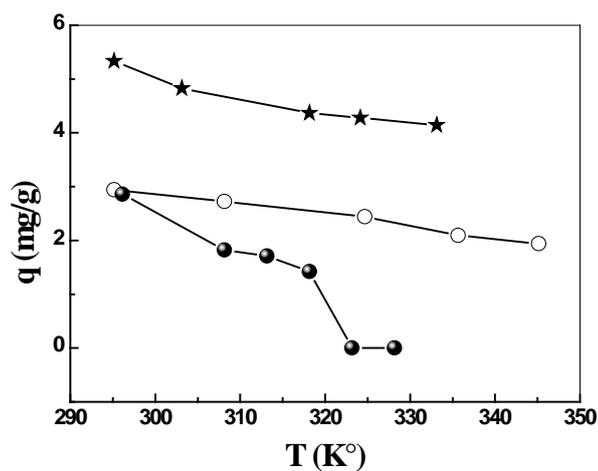


Figure 99: Effet de la température sur l'adsorption des trois colorants

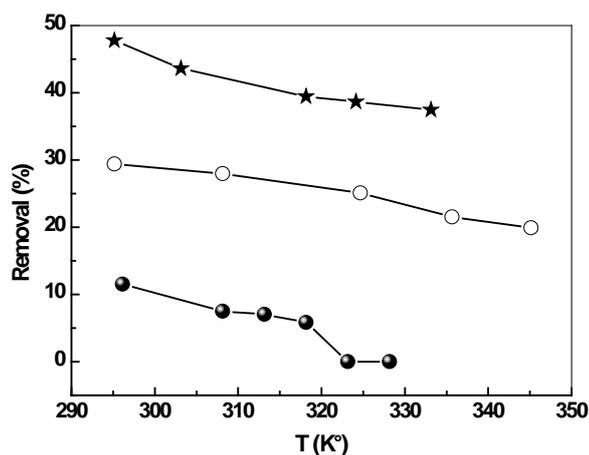


Figure 100: Effet de la température sur l'adsorption des trois colorants

D'après les résultats obtenus, pour les trois colorants, la diminution des capacités d'adsorption est constatée avec l'augmentation de la température.

La température du milieu est un paramètre important qui influence la capacité d'adsorbant [42].

En général, l'augmentation de la température affaiblit les forces d'attraction d'ordre physique ou chimique, cela est fréquemment observé dans les phénomènes d'adsorption.

3.1. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les chaleurs d'adsorption des colorants sur la bentonite, sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré Kelvin. ΔH représente la pente et ΔS est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine.

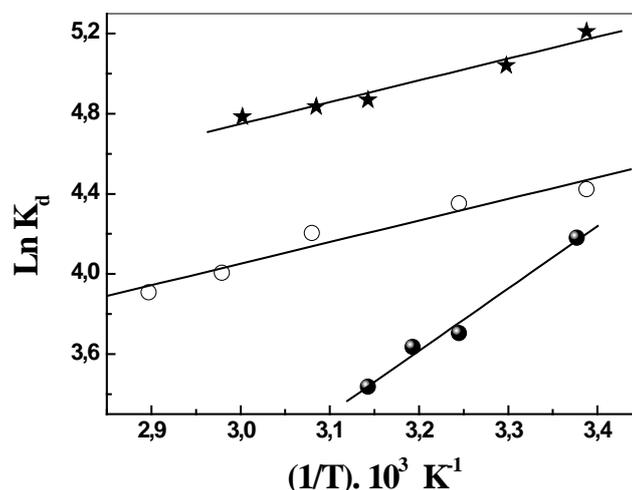


Figure 101: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

L'obtention des droites avec de bons coefficients de corrélations, nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants par la bentonite.

Tableau 35: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants

	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	R^2
Bezathren-Blue	-09,04	12.36	0.959
Bezathren-Vert	-08,96	06.80	0.950
Bezathren-Rouge	-25,88	-52,75	0.985

Les valeurs négatives de ΔH permettent de conclure que l'adsorption des trois colorants sur la bentonite sodique est exothermique.

La valeur positive de ΔS permet de conclure que l'adsorption de Bleu et de Vert est spontanée.

La valeur négative de ΔS (pour le Bezathren Rouge) permet de conclure que le complexe formé est stable.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans ce travail ont été réalisés en vue de la dépollution des eaux contaminées par des cations métalliques tels que le chrome(III) et le nickel(II) et par les colorants textiles tels que le Bezathren-Bleu, le Bezathren-Vert et le Bezathren-Rouge.

Nous avons montré qu'il était possible de préparer, à partir d'une bentonite sodique, des matrices adsorbantes hydrophobes et organophiles. L'intercalation de la bentonite sodique par les cations de bisimidazolium nous a permis de préparer une bentonite pontée avec un espace basal de 19.53 Å.

L'adsorption de chrome (III) et de nickel (II) séparément et dans un mélange bimétallique :

Pour la première partie qui concerne l'adsorption des deux ions métalliques Cr^{3+} et Ni^{2+} séparément par la bentonite sodique:

✓ Le temps d'équilibre cation-bentonite sodique, déterminé expérimentalement est 60 minutes pour le chrome (III) et 20 minutes pour le nickel (II). L'adsorption des ions métalliques suit le modèle du pseudo-seconde ordre qui s'applique particulièrement mieux que celui du pseudo-premier ordre; ce qui est confirmé par la valeur de capacité maximale calculée et la quantité maximale mesurée pour les deux cations métalliques (Cr^{3+} , Ni^{2+}).

✓ L'étude de l'effet du pH des solutions étudiés (le chrome (III) et le nickel (II)) montre que le comportement d'adsorption de la bentonite sodique dépend du pH de la solution, le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH. Inversement, lorsque le pH diminue, la présence de protons dans la solution perturbe l'adsorption des cations métalliques par le solide. Le rendement d'adsorption est optimal (100%) à un pH= 6,0 pour le chrome (III) et à un pH=7,38 (61,22%) pour le nickel (II).

✓ L'étude de l'effet de la température montre que l'augmentation de la température entraîne une augmentation de rendement d'adsorption avec la bentonite sodique, indiquant le caractère endothermique du phénomène d'adsorption. L'étude thermodynamique du Cr (III) et du Ni (II) a montré que le processus de rétention est

spontané (l'énergie libre négative). L'efficacité de la bentonite sodique est meilleure à une température de 53°C pour les deux métaux.

✓ La vitesse d'agitation n'a aucun effet sur le rendement d'adsorption au-delà de 700 rpm pour les deux métaux. Le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de volume de la phase aqueuse de métal. La rétention de deux ions métalliques Cr^{3+} et Ni^{2+} augmente avec la concentration initiale de métal pour la bentonite sodique.

La capacité d'adsorption des deux ions métalliques séparément Cr (III) et Ni (II) sur la bentonite sodique égales 16,15 et 14,11 mg/g respectivement. L'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption du Cr(III) par la bentonite sodique. Donc une adsorption monocouche sur la surface de l'adsorbant et pas d'interactions entre les ions adsorbés, par contre le modèle de Freundlich décrit mieux le comportement de l'adsorption du Ni(II) sur la bentonite sodique.

Pour la deuxième partie qui concerne l'adsorption des deux ions métalliques Cr^{3+} et Ni^{2+} dans un mélange bimétallique de $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ par la bentonite sodique:

✓ L'étude cinétique montre que le rendement d'adsorption augmente rapidement avec le temps, l'équilibre est atteint à 60 minutes pour Cr^{3+} et Ni^{2+} dans le mélange. L'étude de pH initial de la solution aqueuse montre que la meilleure d'adsorption est observée à un pH=6,0 pour les deux cations. La capacité d'adsorption atteint 13,88 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le chrome (III) et 4,14 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ à une concentration de 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les données expérimentales sont en accord avec le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

✓ Les capacités d'adsorption des ions métalliques montre que l'adsorption de Cr^{3+} par la bentonite sodique dans le mélange ou séparément est plus sélective que l'adsorption de Ni^{2+} . Cette conclusion peut être attribuée à la taille et la nature des ions métalliques. Nous remarquons également que la bentonite sodique n'adsorbe que partiellement les ions Cr^{3+} et Ni^{2+} contenus dans la solution aqueuse. En effet, même pour les faibles concentrations, il subsiste dans la solution une quantité d'ions métalliques non adsorbée, appelée concentration résiduelle.

La troisième partie consacrée à l'adsorption de Cr^{3+} et Ni^{2+} séparément et dans un mélange bimétallique par la bentonite modifiée:

✓ D'après les résultats, on constate que la modification de la bentonite par le sel de bisimidazolium diminue le rendement et l'efficacité d'adsorption de Chrome (III) et de Nickel (II) par rapport à la bentonite sodique.

L'adsorption des colorants textiles (le Bezathren-Bleu, le Bezathren-Vert et le Bezathren-Rouge)

Dans cette partie, l'adsorption des colorants Bezathren est menée par la bentonite sodique. Cette étude montre que :

- La cinétique d'adsorption de Bezathren-Bleu est très rapide (15 min) par rapport aux autres colorants (45min).
- Les données expérimentales suivent le modèle du pseudo- second –ordre pour les trois colorants.
- La rétention des colorants sur la bentonite sodique augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de solutions colorées.
- La capacité maximale de rétention est égale à 35,08 mg/g, 32,88 mg/g et 48,52 mg/g pour le Bezathren-Bleu, Bezathren-Vert et Bezathren-Rouge, respectivement.
- Le modèle de Freundlich décrit mieux le comportement d'adsorption des trois colorants.
- Un milieu acide fort favorise l'adsorption des colorants Bezathren; et que la valeur optimale du pH est de 1,4 pour le Bezathren-Rouge, 2,35 pour le Bezathren-Bleu (avec 100% de rendement) et 1,5 pour le Bezathren-Vert (98.7%)
- L'augmentation de la température d'adsorption dans le domaine [22°C – 55 °C] fait diminuer le rendement d'adsorption des trois colorants.

D'après les résultats obtenus, on peut dire que la bentonite sodique pourrait être utilisée comme un matériau à faible coût, dans le domaine de l'élimination des colorants Bezathren des effluents et dans le domaine d'adsorption des métaux.



Références bibliographiques

- [1] Ch. Abdellaoui., «Etudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges», mémoire de magister en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie, (2007).
- [2] P. Hlavackova., «Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies», Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon-France, (2005).
- [3] C. Heinemann., Müller T., Apeloig Y., Schwarz H., J. Am. Chem. Soc. 118, 2023, (1996).
- [4] O. Bouras., «Propriétés Adsorbantes d'argiles Pontées Organophiles: Synthèse et Caractérisation», Thèse de doctorat, Université de Limoges, Janvier, (2003).
- [5] V.C. Farmer., «The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society». Monograph 4, London, p.539, (1974).
- [6] M.J. Kassim, A. Pizzi; «Characterization and performance of Rhizophora apiculata mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II), Industrial Crops and Products», 30 152–161, (2009).
- [7] R. Quadeer, J. Hanif., «Kinetics of Zirconium ions adsorption on activated charcoal from aqueous solutions», Carbon», 32(8), p1433, (1994).
- [8] C. Airoidi, S. A. M. Critter., «Thermodynamic study involving Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ca and Na», Clays and clay Minerals» 45 (2) , P125, (1997).
- [9] W.J. Weber, J.C. Morris., «Kinetics of Adsorption on carbon from solution. Journal of Sanitary Engineering», Division ASCE 89, 31, (1963).
- [10] N. FERRAH., «Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III)», Thèse de doctorat d'Université de Tlemcen, (2013).
- [11] B. Makhokhi, M. Djab, M.A .Didi., «Adsorption of Telen dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions, Journal of Environmental Chemical Engineering», 3 1384–1392, (2015).
- [12] O. Abderrahim, N. Ferrah, M.A. Didi, D. Villemin., «A new sorbent for europium nitrate extraction: phosphonic acid grafted on polystyrene resin», J Radioanal Nucl Chem 290: 267–275, (2011).

- [13] M.A. Didi, B. Moreau, D. Villemin, O. Abderrahim., «A new sorbent for selective separation of metal: polyethylenimine methylenephosphonic acid», *Solv Extr Ion Exch* 24: 943–955, (2006).
- [14] O. Abderrahim , M.A. Didi, D. Villemin., «Polyethyleneimine methylenephosphonic acid for the solid-phase sorption of lead(II)», *Anal Lett* 42: 1233–1244, (2009).
- [15] A. Joubert, M. Jauzein, L. Lucas, C. Joulain, F. Garrido., «Etude des processus biogéochimiques prépondérants responsables de la mobilité du Pb, Cd, Zn, As et Hg du sol vers l'hydrosphère», Rapport de fin de première année de thèse. BRGM/RP-54483-FR, 151 p, (2006).
- [16] S. Cousin., «Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation – décantation», Thèse de Doctorat 3ème Cycle, Université Paris V, France, (1980).
- [17] S. Saygideger, O. Gulnaz, S. Istifli, N. Yucel., «Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor* L.: effect of physicochemical environment», *J Hazard Mater* 126: 96–104, (2005).
- [18] N. Ferrah, O. Abderrahim, M.A. Didi, D. Villemin., «Sorption efficiency of a new sorbent towards uranyl: phosphonic acid grafted Merrifield resin», *J Radioanal Nucl Chem* 289: 721–730, (2011).
- [19] X.S. Wang, J. Huanga, H.Q. Hu, J. Wang, Y.Qin., «Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Namordenite», *Journal of Hazardous Materials* 142, 468–476, (2007).
- [20] H. Parab, S. Joshi, N. Shenoy, A. Lali, U.S. Sarma, M. Sudersanan., «Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith, *Process Biochem*», 41,609–615, (2006).
- [21] J. Romero-Gonza'lez, JR. Peralta-Videa, E. Rodr 'y'guez, M. Delgado, JL. Gardea-Torresdey., «Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr(III) removal from aqueous solutions: thermodynamic studies», *Bioresour Technol*, 97, 178–182, (2006).
- [22] TN. De castro dantas, AA. Dantas neto, A. Moura MCPDe., «Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion», *Water Res*;35:2219–2224, (2001).
- [23] M.G. Saualha, J.L. Cardea-Torresdey, J.G. Parsons, G. Saupe, J.R. Peralta-Videa., «Determination of adsorption and speciation of chromium species by saltbush (*Atriplex canescens*) biomass using a combination of XAS and ICP-OES, *Microchem*», J. 81 122–132, (2005).

- [24] K.C. Sekhar, S. Subramanian, J.M. Modak, K.A. Natarajan., «Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control, Int. J. Miner», Process. 53, 107–120, (1998).
- [25] R. Machado, J.R.M. Carvalho, J.N. Correia., «Removal of trivalent chromium (III) from solution by biosorption in cork powder, J. Chem. Technol. Biotechnol», 77, 1340–1349, (2002).
- [26] C. Namasivayam, R.T. Yamuna., «Studies on chromium (III) removal from aqueous solution by adsorption onto biogas residual slurry and its application to tannery wastewater treatment, Water Air Soil Pollut», 113, 371–384, (1999).
- [27] V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou., «Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite, Water Res», 36, 2784–2792, (2002).
- [28] V.K. Gupta, I. Ali., «Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste, J. Colloid Interface Sci», 271, 321–328, (2004).
- [29] O.Yavuz, Y.Altunkaynak, F. Guzel., «Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite», Water Res;37:948–952, (2003).
- [30] ED. Van Hullebusch, A. Peerbolte, MH. Zandvoort, PNL. Lens., «Sorption of cobalt and nickel on anaerobic granular sludges: isotherms and sequential extraction», Chemosphere;58:493–505, (2005).
- [31] K. Vijayaraghavan, J. Jegan, K. Palanivelu, M. Velan., «Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: batch and column studies», Sep Purif Technol; 44:53–59, (2005).
- [32] E. Pehlivan., G. Arslan., «Removal of metal ions using lignite in aqueous solution low cost biosorbents», Fuel Process. Technol. 88, 99-106, (2007).
- [33] M. Dogan, M. Alkan., «Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite», J. Colloid Interf.Sci, 267 (1), 32–41, (2003).
- [34] 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 l'université de Poitiers France, (2008).
- [35] T. Chouchane, S. Chouchane, A. Boukari., «Elimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique», Université de Badji Mokhtar, B.P. 12, 23000 Annaba, Algérie, (2013).
- [36] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait., «Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies», Applied Clay Science, (2008).

- [37] M. Abbas., «Valorisation Du Noyau D'abricot Dans La Dépollution Des Eaux», Thèse de Doctorat de l'Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2015).
- [38] L. Zhanhui, H. Zhiqi, W. Jian, C. Lei., «Efficient removal of europium from aqueous solutions using attapulgite-iron oxide magnetic composites», Journal of Industrial and Engineering Chemistry, JIEC-2752; No. of Pages 8, (2015).
- [39] Tu.Yao-Jen, Lo. Sheng-Chung, You. Chen-Feng., «Selective and fast recovery of neodymium from seawater by magnetic iron oxide Fe_3O_4 », Chemical Engineering Journal 262 (2015) 966–972, (2014).
- [40] T. Chouchane., «Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytique», Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba, (2009).
- [41] P.W. Atkins, Physical Chemistry. 5 th Edition, Oxford Oxford University Press, (1995).
- [42] B. Makhoukhi., thèse de doctorat, Modification de la bentonite par divers sels organiques – Applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles, Université de Tlemcen, (2008).
- [43] I.Belbachir, B.Makhoukhi., «Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions», Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 75, 105–111, (2017).
- [44] N.Gherbi, thèse de doctorat: étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Constantine, (2008).

مُلخَص

هذا العمل يهدف إلى إعداد واستخدام بنتونيت معدلة جديدة. الفكرة الأولية هي تعديل هيكل البنتونيت الطبيعي المستخرج من الترسبات الموجودة بمنطقة مغنية (الجزائر) عن طريق إقدام الكاتيونات العضوية المختلفة. تم تحضير بنتونيت منشط ذو مساحة سطح كبيرة وقد أظهر فعالية جيدة في استخلاص ثلاثة أصباغ نسيجية (Bezathren-أزرق، Bezathren-أخضر، Bezathren-أحمر) كذلك في استخلاص بعض المعادن الثقيلة (الزئبق (III) والنيكل (II)). مجموعة من العوامل أخذت بعين الاعتبار من أجل تفعيل جودة هذا البنتونيت المحضر وقدرته على الاستخلاص على مدار زمن المزج، التركيز الأولي، عامل الحموضة....

الكلمات المفتاحية: البنتونيت، إقدام، المعادن الثقيلة، استخلاص، أصباغ نسيجية

Résumé

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

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

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

Abstract

The aim of the present work based to the preparation and application of new modified bentonites. The initial idea is to modify the structure of a natural bentonite from deposits in the area of Maghnia (Algeria) by intercalation of the various organic cations.

An activated bentonite with large surface area has been prepared and has shown good effectiveness in the adsorption of three textile dyes (Bezathren-Blue, Bezathren-Green, and Bezathren-Red) and heavy metals (Chromium (III) and Nickel (II)).

Different experiments were performed under batch process, to improve the preparation of the bentonite contact time, initial concentration, pH of solution...

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