



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

Mr HAS Mohammed Marouane

Sur le thème

Adsorption de nouveaux colorants textiles par de la Bentonite

Soutenu publiquement le 05/06/2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr	Pr Benguella Belkacem	Université de Tlemcen	Président
Mr	Pr Makhoukhi Benmar	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr	Dr Guenfoud Fouad	Université de Tlemcen	Examineur

Remerciements

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

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

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

J'adresse mes plus vifs remerciements envers Monsieur Fouad Guenfoud, MCA à l'Université de Tlemcen ainsi que toute l'équipe de formation qui nous ont honorés en acceptant de juger ce travail.

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.

Sommaire

Introduction	1
---------------------------	----------

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre A : Les argiles

1) Introduction	2
2) Définition des argiles	2
3) La bentonite et les structures des argiles	2
4) classification des argiles	3
5) Les propriétés des argiles	5

Chapitre B : Les colorants

1) Introduction	7
2) Classification des colorants	7
2.2) Classification selon leur Catégories d'applications industrielles	9
3) Elimination des colorants textiles par les Argiles	10

Chapitre C : L'adsorption

1) Introduction	11
2) L'isotherme d'adsorption.....	11
2.1) Classification des isothermes d'adsorption.....	11
2.2) Cinétique d'adsorption	13
3) Thermodynamique d'adsorption.....	14
4) Modélisation des isothermes d'adsorption	14

Références bibliographique	16
---	-----------

PARTIE EXPERIMENTALE

Partie I. PREPARATION DE LA BENTONITE

1. Prélèvement et préparation de l'échantillon	18
2. Purification et sodification de la bentonite	18
3. Propriétés des bentonites brute et purifié	19
3.1. Analyses chimiques	19
3.2. Analyses minéralogiques	21
3.3. Capacité d'échange des cations	23
3.4. Analyses BET (Surface spécifique)	24
3.5. Analyses granulométriques	24
3.6. Analyses physico-chimiques	24
3.7. Caractérisation par Infrarouge	25
4. Conclusion	27

Partie II. ADSORPTION DES COLORANTS

1. Adsorption du colorant Orange par la bentonite	28
1.1. Cinétique d'adsorption du colorant	28
1.2. Effet de masse	28
1.3. Effet de pH	29
2. Adsorption du colorant Rouge par la bentonite	30
2.1. Cinétiques d'adsorption de colorant	30
2.2. Effet de masse	30
2.3. Effet de pH	31
3. Adsorption du colorant Jaune par la bentonite	32
3.1. Cinétiques d'adsorption de colorant	32
3.1. Effet de la masse	32
3.2. Effet de pH	33
3.3. Cinétique d'adsorption de colorant jaune à pH=3	35

3.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	35
4. Conclusion	37
CONCLUSION GENERALE	38
Références bibliographiques	40

Introduction

L'eau est l'élément principal dans la terre, représente plus de 73% de la surface terrestre, elle existe sous forme salée ou douce, cet élément est le premier responsable de la survie de tout les êtres vivants (animal et végétal).

Mais malheureusement c'est dernières années la terre en général et l'eau en particulier ont subi un phénomène très dangereux qui est la pollution. La pollution des sols et des eaux issue par des actions de l'homme volontaires ou accidentelles du rejet des produits chimiques venons de l'industriel comme les colorants, les composes du phénol et aussi des produits chimiques venons des agricoles comme les pesticides et les engrais.

Aujourd'hui, les composes aromatiques sont considérés comme des micropolluants cancérrogènes, même s'ils existent sous forme de traces. Les effluents aqueux des industries textiles sont chargées aussi par des micropolluants organiques, par exemple pour perfectionner la teinture il faut utiliser un excès de colorants qui va entrainer une augmentation de concentration dans les eaux de rejet des ces polluants qui ont une faible biodégradabilité qui va amener un traitement biologique difficile.

Plusieurs techniques physiques (décantation) et chimiques (floculation et coagulation) ont été réalisés pour la purification des eaux, en plus d'une autre technique basée sur l'adsorption des micropolluants par le charbon actif qui est très efficace dans les opérations d'adsorption à cause de sa grande surface spécifique, mais point de vue économique le cout du charbon est important.

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

Le travail présenté dans ce manuscrit, s'inscrit dans ce cadre et a pour centre d'intérêt principal l'utilisation des bentonites de la région de Maghnia dans l'adsorption de colorants textiles en solutions aqueuses. Notre travail est articulé autour de deux parties :

- La première partie concerne la préparation et la caractérisation d'une argile bentonitique de la région de Maghnia.
- Dans la deuxième partie, nous avons testé la bentonite préparée dans l'adsorption de colorants textiles hydrosolubles (Orange, Rouge et Jaune).

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre A : Les argiles

1) Introduction :

Depuis le 16^e siècle, les argiles ont suscité l'intérêt des scientifiques et des technologues de différentes disciplines. Ce sont des matériaux très polyvalents et des centaines de millions de tonnes trouvent actuellement dans des applications par exemple dans les céramiques et les matériaux de construction, les revêtements et les remplissages de papier, les produits pharmaceutiques, etc. mais aussi comme adsorbants, catalyseurs ou supports de catalyseurs, échangeurs d'ions, en fonction de leurs propriétés spécifiques [1]. Les argiles sont composés de grande partie de minéraux argileux et de quelques autres matériaux. Les minéraux argileux sont des silicates hydratés contenant de l'aluminium, du potassium et d'autres cations, confèrent à l'argile ses propriétés caractéristiques. La qualité d'une argile et ses utilisations industrielles dépendent largement du type et de la proportion de ces minéraux qu'elle contient [2]. Dans ce travail on va consacrer notre étude sur une argile utilisée dans plusieurs domaines qu'on s'appelle la bentonite .

2) Définition des argiles :

Le terme "argile" désigne un matériau naturel composé principalement de minéraux à grain fin , qui est généralement plastique à des teneurs en eau appropriées et qui durcit lorsqu'il est séché ou cuit [2]. On peut aussi définir les argiles comme des molécules aluminosilicates cristallines et hydratées composées de cations alcalins et alcalino-terreux ainsi que de petites quantités de divers autres éléments. Les molécules de ces argiles sont disposées en structures tridimensionnelles créant des vides internes et des canaux capables de piéger une grande variété de molécules. En raison de cette structure, les minéraux argileux sont considérés comme un outil simple et efficace pour la prévention des effets négatifs de nombreux composés toxiques [3].

3) La bentonite et les structures des argiles :

la bentonite est une roche argileuse monominérale, le minéral smectite étant le plus souvent la montmorillonite , elle est composée principalement de minéraux argileux du groupe des smectites et de silice colloïdale, produite par l'altération chimique de cendres volcaniques, soit in situ, soit après transport . La bentonite est utilisée dans plusieurs domaines comme la construction génie civil , la fonderie , comme agent liant dans la production de pellets de minerai de fer , La bentonite est utilisée pour éliminer les impuretés dans les huiles , produits pharmaceutiques. [4]

Les argiles sont formées par un empilement des feuillets bidimensionnels silicatés, appelé phyllosilicates, ces feuillets sont constituées par assemblage d'une ou deux couches tétraédriques de siliceux SiO_4 et une couche octaédrique avec l'atome central peut-être aluminium, le fer, ou le magnésium . [5]

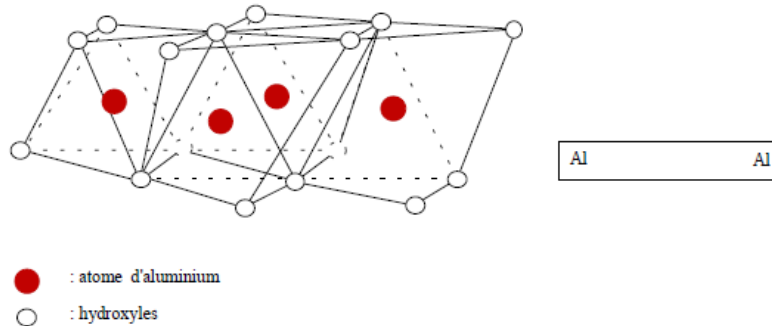


Fig. 1. Couche octaédrique

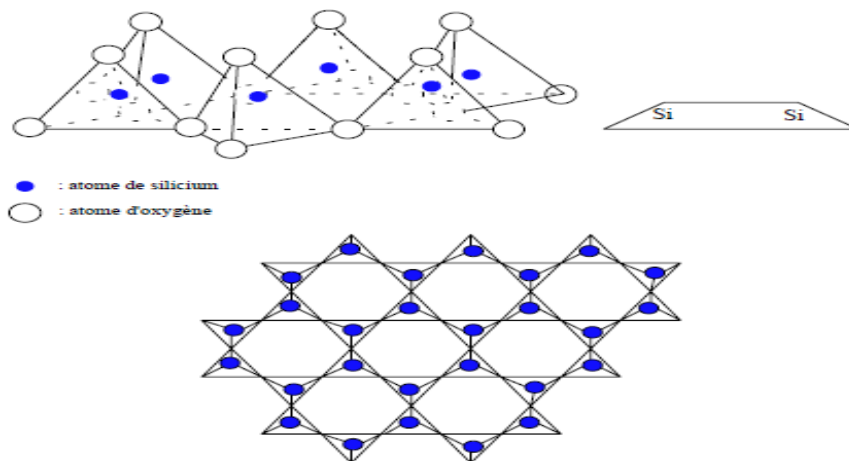


Fig. 2. Couche tétraédrique

4) classification des argiles :

On trouve dans la littérature différents modèles de classification des argiles.

4)1. la classification selon la structure chimique : on distingue trois familles :

- les minéraux à 7Å° de type (1 / 1) :

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique et une couche octaédrique, leur épaisseur est d'environ 7 Å, on trouve par exemple kaolinite .

- les minéraux à 10 Å de type (2/1) :

Ils sont constitués de feuillets de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, son épaisseur est de 10 Å. Les pyrophyllite et la montmorillonite font partie de ce type.

- les minéraux à 14 Å de type (2/1/1) :

Ce type est formé de deux couches octaédriques et deux couches tétraédriques, ces minéraux sont composés par des couches succédant de type T : O : T, et une couche octaédrique non liée qui neutralise les charges portées par les feuillets, la famille qui appartient à ce type est le chlorite.[6]

4) 2. la classification selon leur nom des familles :

- Kaolinite :

Le mot kaolinite vient du mot chinois Kao-Ling, c'est le site où elle s'est découverte, c'est une argile blanche, destructible, contient l'alumine plus que la silice, elle est inerte chimiquement, elle est utilisée surtout dans la fabrication des papiers, des médicaments, et la porcelaine.

- Illite :

Le mot illite correspond à la région où elle s'est découverte, Lilloise aux États-Unis, elle est riche en fer et en calcium, cet minéral a un grand pouvoir d'absorption, et un faible pouvoir d'adsorption, elle est aussi trouvée dans la région de France, elle est utilisée surtout pour l'adsorption des déchets organiques et les micro-organismes [7].

- Chlorite :

Le mot chlorite désigne la couleur verte, vient du mot grec (chloros), il existe aussi du chlorite rouge, jaune et blanche, la particularité de cette famille c'est l'existence d'une couche d'hydroxyde de magnésium dans l'espace entre feuillets. Ils ont une structure pareille à celle des illites et les smectites.

- Vermiculite :

C'est une famille des argiles elle a une source volcanique, le pourcentage de magnésium est élevé dans ce minéral sa couleur varie de l'argent-or ou gris-brun, à l'état naturel, elle est brillante et plate. Elle est considérée comme un bon isolant thermique et phonique. Elle est produite par hydratation des minéraux basaltiques (le basalte est une roche magmatique volcanique).

- Les smectites :

C'est une famille des argiles qui rassemble des minéraux dont leurs capacités de piéger des molécules d'eau est grande comme par exemple : la montmorillonite la saponite, les beidellites à cause de cette propriété, ces argiles sont appelées des gonflantes, elle a aussi plusieurs propriétés importantes, comme la capacité d'échange cationique par le phénomène de l'adsorption, elle a une texture de type gel [8, 9].

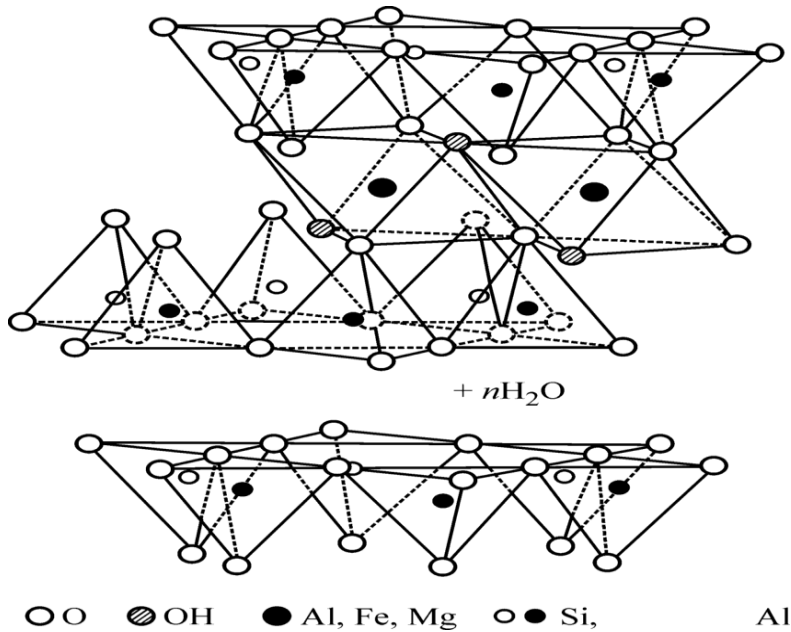


Fig. 3. Structure de la montmorillonite

4)3. la classification par les couleurs :

On ne peut pas classer les argiles suivant la couleur parce qu'une couleur peut être attribuée à plusieurs types des argiles par exemple la couleur verte est rencontrée chez les chlorites, la montmorillonite et l'illite. la concentration en oxyde de fer est responsable de la variété des couleurs existantes. [10]

- L'argile verte : Comme la montmorillonite, et l'illite elles Possèdent une faible teneur en fer.
- Argile blanche : Cette argile ne possède aucune substance colorée comme les kaolinites et les smectites.
- Argile rouge : L'argile rouge est riche en oxyde de fer utilisée pour les peaux irritées
- Argile rose : Cette argile n'est pas naturelle, c'est un mélange entre l'argile rouge et l'argile blanche.
- Argile jaune : C'est le cas des illites qui sont riche en oxyde de magnésium et de fer, elles sont appliquées dans le domaine de la cosmétique.

5) Les propriétés des argiles :

5)1. La capacité d'échanges d'ions :

La capacité des minéraux argileux à adsorber certains cations/anions et à les retenir à l'extérieur de l'unité structurale dépend de l'absence de charge positive ou négative. autour de l'extérieur de

l'unité structurale, l'échange de ces ions adsorbés a lieu avec d'autres ions. La relation quantitative entre les différents ions qui réagissent rend la réaction d'échange complètement différente de la simple sorption.

5)2. La capacité de gonflement :

Le gonflement de l'espace inter couche des minéraux argileux est dû aux forces d'énergie d'hydratation associées à l'interaction entre les particules. Les argiles qui gonflent sont sujettes à de grands changements de volume qui sont liés au changement de la teneur en eau.

5)3. La Plasticité :

C'est une propriété du matériau qui lui permet d'être déformé de façon répétée sans rupture lorsqu'il est soumis à une force suffisante pour provoquer la déformation et qui lui permet de conserver sa forme après la suppression de la force appliquée.

5)4. Propriétés d'adsorption :

Les capacités d'adsorption des minéraux argileux dépendent de différents facteurs, Les fortes d'adsorption des minéraux argileux pour les ions métalliques, les matières organiques et autres substances sont dues à une grande surface, une faible perméabilité, des capacités d'échange de cations élevées et des capacités de rétention élevées. [11]

Chapitre B : Les colorants

1. Introduction :

Les colorants peuvent être définis comme des substances qui, lorsqu'elles sont appliquées sur un substrat, fournissent de la couleur par un processus qui modifie, au moins temporairement, toute structure cristalline des substances colorées. De telles substances au pouvoir colorant considérable sont largement employées dans les secteurs pharmaceutiques, alimentaires, cosmétiques, plastiques, photographiques et textile.[12] Les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie textile polluent une grande quantité d'eau. Ces colorants contaminent les habitats aquatiques et ont le potentiel d'être toxiques pour les organismes aquatiques, qui peuvent entrer dans la chaîne alimentaire. Cette revue aborde les effets des colorants textiles sur les plans d'eau, la flore aquatique et la santé humaine. [13]

2. Classification des colorants :

2.1. Classification des colorants selon leur structures :

2.1.1 . Les colorants azoïques :

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

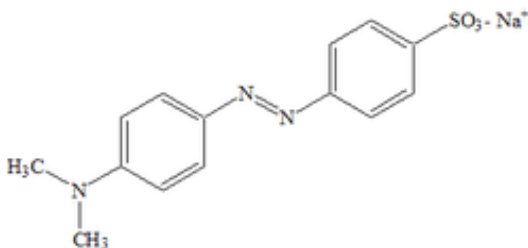
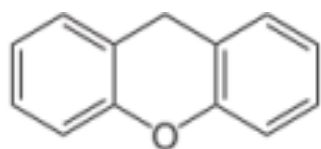


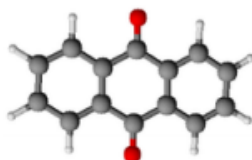
Fig. 4. Structure d'un colorant azoïque

2.1.2. Les colorants anthraquinoniques :

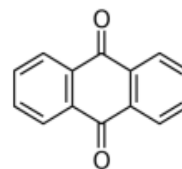
D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.



Xanthène



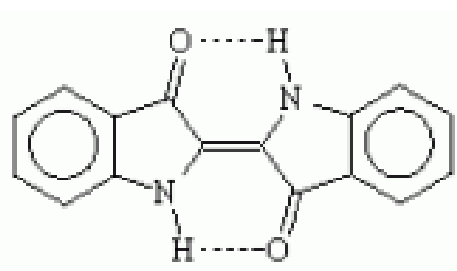
Groupement chromophore C=O



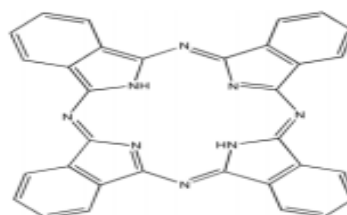
Anthraquinone

3.1.3. Les colorants indigoïdes :

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise



Indigo



Phtalocyanine

2.1.4. Les colorants xanthène :

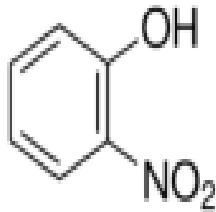
Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie

2.1.5. Les phtalocyanines :

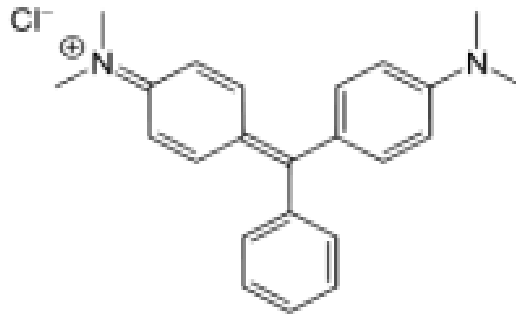
Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.)

2.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés :

Ces colorants forment une classe 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).



2-Nitrophénol



Vert de malachite

2.1.7. Les colorants triphénylméthanés Les triphénylméthanés :

sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes matiques formées lors de la première étape. L'azoréduction constitue alors une étape clé du traitement des effluents chargés de ces colorants. [14]

2.2. Classification selon leur Catégories d'applications industrielles :

2.2.1. Colorants dispersés :

La majorité des colorants dispersés sont basés sur des structures azoïques. Ces colorants sont souvent insolubles ou peu solubles dans l'eau, de caractère non ionique et appliqués sur des fibres hydrophobes à partir d'une dispersion aqueuse.

2.2.2. Colorants directs :

les colorants directs ou colorants substantifs, qui ont une forte affinité avec les fibres de cellulose, Ils sont principalement utilisés pour la coloration des produits papetiers, ces colorants ont une apparence de solidité lors du lavage

2.2.3. Colorants réactifs :

les colorants réactifs sont largement utilisés en raison de leur capacité à résister à l'humidité, de leur brillance et de leur gamme de teintes. la capacité de leurs groupes réactifs à se lier aux fibres, leur stabilité et leurs conditions de traitement.

2.2.4. Colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont connus pour leur meilleure solidité des couleurs et leurs excellentes propriétés de résistance à la lumière et à l'humidité. Ils sont principalement solubles dans l'eau chaude et certains sont solubles en présence d'un peu de Na_2CO_3 .

2.2.5. Colorants basiques :

Ces colorants peuvent avoir soit une charge positive située sur un groupe ammonium, soit une charge délocalisée. charge positive située sur un groupe ammonium ou la charge délocalisée sur le cation du délocalisée sur le cation du colorant que l'on trouve dans de nombreux triarylméthanes, xanthènes et acridines.

2.2.6. Colorant acide :

les colorants acides : Comme leur nom l'indique, ce sont des "acides", la molécule possède une ou plusieurs fonctions acides (SO_3H et SO_4H). Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions de base des fibres, comme les polyamides.

2.2.7. Colorants au soufre :

Les colorants au soufre sont des colorants à haut poids moléculaire obtenus par la sulfuration de composés organiques. Ces colorants sont couramment utilisés pour teindre la cellulose.

[15]

3. Elimination des colorants textiles par les Argiles ;

Le secteur textile fait partie des six branches d'activités générant la moitié des flux industriels de pollution. Les effluents issus de ce secteur peuvent être très colorés et difficiles à traiter. La coloration de ces eaux usées est de plus en plus perçue comme une nuisance importante. La plus grande part des effluents est représentée par l'ennoblissement qui englobe les prétraitements (désencollage, blanchissement), la teinture ou l'impression et les opérations qui confèrent aux fibres textiles des propriétés particulières . La plupart de ces traitements sont des grands consommateurs d'eau. Le traitement des eaux polluées par ces types de colorants est donc devenu une priorité dans notre monde moderne. La mise au point de méthodes et l'optimisation des procédés existants, qui doivent être aussi efficaces que peu coûteux, font donc l'objet d'un nombre considérable de travaux .[16]

Chapitre C : L'adsorption

1. Introduction :

L'adsorption à diverses interfaces préoccupe les scientifiques depuis le début de ce siècle. Ce phénomène est à la base d'un certain nombre de processus extrêmement importants ayant une signification utilitaire. [17] L'adsorption est une technique de séparation industrielle majeure pour la purification des milieux effluents. Il s'agit d'une opération de transfert de masse par laquelle un matériau solide peut éliminer sélectivement les composants dissous d'une solution aqueuse en attirant le soluté dissous à sa surface. Cette technique de séparation trouve une large application dans l'élimination des colorants des milieux aqueux. [18]

2. L'isotherme d'adsorption

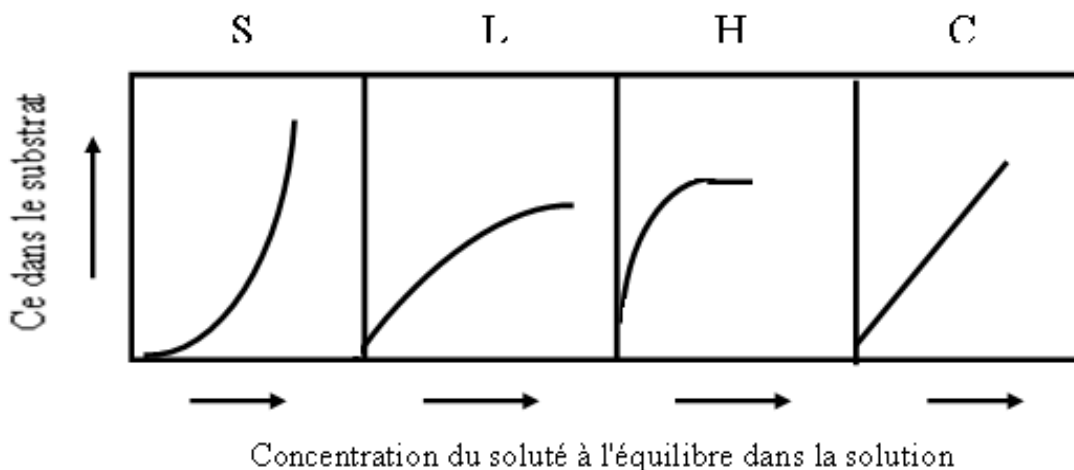
Les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même façon. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. À une température constante, les courbes de ces isothermes d'adsorption expriment la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné.

2.1 Classification des isothermes d'adsorption

On distingue quatre classes principales des isothermes d'adsorption [19]:

- **S** (Sigmoide) **L** (Langmuir) **H** (Haute affinité) **C** (partition Constante).

La figure 6 illustre la forme de chaque type d'isothermes.



Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [20]:

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

- Quand la quantité adsorbée augmente, le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide, diminue.
- Pour l'orientation des molécules à la surface, elles sont adsorbées horizontalement ou verticalement sur la surface.
- Les interactions répulsives ou attractives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une manière remarquable dans le phénomène d'adsorption.

➤ **Classe L**

Les isothermes de cette classe présentent au fur et à mesure de la progression de l'adsorption, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui implique une diminution des sites libres. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle peut apparaître quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle est aussi observée quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour négliger les interactions latérales.

➤ **Classe S**

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

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant et d'autre part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel [21].

➤ **Classe H**

La première partie de l'isotherme est partiellement verticale, à concentration quasiment nulle, la quantité adsorbée apparaît importante du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit quand les interactions entre la surface et les molécules adsorbées du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est apparaitre lors de l'adsorption de micelles ou de polymères composées à partir des molécules de soluté [21].

➤ **Classe C**

Ces isothermes sont caractérisées par une partition constante entre le substrat et la solution jusqu'à un palier. La linéarité montre qu'au cours de l'adsorption, le nombre de sites libres reste constant. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [29].

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

2.2 Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption dépend des conditions du système et des interactions adsorbant-adsorbé, aussi elle s'intéresse à deux éléments le temps de rétention et le mécanisme pour déterminer le temps de séjour exigé pour accomplir la réaction d'adsorption.

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption on détermine d'abord (q_t) la quantité adsorbée exprimée en (μmoles , μg ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante [22] :

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

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

m : masse de l'adsorbant (g)

V : volume de l'adsorbé (L)

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

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

Après un certain temps de contact adsorbant-adsorbé l'équilibre de fixation va être établi. La détermination de la constante de vitesse est à partir des modèles mathématiques [23].

La constante de vitesse d'adsorption K_v , est exprimée par la relation suivante :

- *Pseudo premier ordre*

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

- *Pseudo second ordre*

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

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

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

K' : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ($\text{g}^3 \cdot \text{min}/\text{mg}^3$)

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

t : temps de contact (min^{-1})

3. Thermodynamique d'adsorption

Le procédé d'adsorption est accompagné toujours par un processus thermique [23], (Exothermique ou endothermique). Le critère qui permet de faire la différence entre la chimisorption de la physisorption est la chaleur d'adsorption (ΔH) exprimée par la relation de Van T'hoff:

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

Avec : $K_c = C_e / (C_0 - C_e)$

K_c : Constante d'équilibre, ΔH : Enthalpie (cal/mole), ΔS : variation de l'Entropie (cal/mole K^{-1})

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât, C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbât et

T : température absolue (K).

4. Modélisation des isothermes d'adsorption :

- *Model de Langmuir*

C'est un model fondé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est localisée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- chaque site susceptible de fixer une seule espèce adsorbée [24].
- l'énergie d'adsorption est la même de tous les sites aussi elle ne dépend pas de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation suivante [Dipa *et coll.*, 2002 ; Avom *et coll.*, 2001]:

$$q_e = q_m \times \left[\frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right] \quad \dots\dots\dots(5)$$

Le terme ($K \cdot C_e$) peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé pour une faible quantité de soluté adsorbé. L'équation de Langmuir se réduit à une relation entre la concentration et la capacité d'adsorption à l'équilibre de l'adsorbât en phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e \quad \dots\dots\dots (6)$$

Pour une forte quantité de soluté adsorbée, le $(K \cdot C_e)$ devient supérieur à 1. Ce qui implique que q_e tend vers q_m , la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne une équation définie une droite de pente $1/q_m \cdot K$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, ce qui permet de déduire deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et K .

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

- *Model de Freundlich*

L'équation de Freundlich est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [24]. Elle s'exprime de la forme suivante :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad \dots\dots\dots (8)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante qu'est une équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log}(K_F)$.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad \dots\dots\dots (9)$$

Pour $C = C_0$, avec $C_0 = \text{Constante}$, (concentration initiale en soluté), l'extrapolation de cette équation donne la capacité ultime d'adsorption $q_{m(F)}$ dans le domaine de concentration étudié.

Références bibliographique :

1. Vaccari, A., *Clays and catalysis: a promising future*. Applied Clay Science, 1999. **14**(4): p. 161-198.
2. Mukherjee, S., *Clays and their Constituents – Definitions and a Brief Overview*, in *The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment*, S. Mukherjee, Editor. 2013, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 3-22.
3. Subramaniam, M.D. and I.H. Kim, *Clays as dietary supplements for swine: A review*. Journal of Animal Science and Biotechnology, 2015. **6**(1): p. 38.
4. Reijonen, H.M. and W.R. Alexander, *Bentonite analogue research related to geological disposal of radioactive waste: current status and future outlook*. Swiss Journal of Geosciences, 2015. **108**(1): p. 101-110.
5. Pédro, G., *Les minéraux argileux–Pédologie (2– Constituants et propriétés du sol)*. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665, 47–64 (1994).
6. Lapparent, J.d., *Formules structurales et classification des argiles*. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 1938. **98**: p. 233 - 258.
7. L, L.P., *Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
8. Caillère S., H.S., Rautureau M, *Minéralogie des argiles*. Edition Masson, Tomes 1 et 2, p. 189 (1982).
9. C.H, P., *Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron*. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (1980).
10. Caillère S., H.S., Rautureau M, *Minéralogie des argiles*. Edition Masson, Tomes 1 et 2, p. 184 (1982).
11. Kumari, N. and C.N. Mohan, *Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties*. Clay and Clay Minerals [Working Title], 2021.
12. Chequer, F.M.D., et al., *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact*. 2013.
13. Al-Tohamy, R., et al., *A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022. **231**: p. 113160.
14. Hammami, S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. 2008, Université de Marne la Vallée.
15. Benkhaya, S., S. M' rabet, and A. El Harfi, *A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes*. Inorganic Chemistry Communications, 2020. **115**: p. 107891.
16. Mansour, H., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 2011. **24**(3): p. 209-238.
17. Dąbrowski, A., *Adsorption — from theory to practice*. Advances in Colloid and Interface Science, 2001. **93**(1): p. 135-224.
18. Adeyemo, A.A., I.O. Adeoye, and O.S. Bello, *Adsorption of dyes using different types of clay: a review*. Applied Water Science, 2017. **7**(2): p. 543-568.
19. C.E, C., *Physico-chimie des Surfaces: l'adsorption gaz-solide et liquide-solide*. Tome 2, 2ème édition (2004)(OPU, Alger).
20. Arfaoui S., F.-S.N., Srasra E, *Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays*. Desalination 22, 474-481 (2008).
21. Teresa L-V, J.M.P., Roberto G, *Adsorption studies on titanium dioxide by means of Raman spectroscopy*. C. R. Chimie 9, 806-816 (2006).

22. Sharma Y.C., W.C.H., *Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials* 142, 449–454 (2007).
23. Mittal A., K.K.L., Gupta V.K., Gupta V.K., *Use of waste materials-bottom ash and de-oiled soya, as potential adsorbents for the removal of amaranth from aqueous solutions. J. Hazard. Mater.* 117, 171-178 (2005).
24. Kayode O.A., U.E.I., Olu-Owolabi B.I., *Olu-Owolabi B.I., Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay. Chemical Eng. Journal* 136, 99–107 (2008).

PARTIE EXPERIMENTALE

Partie I. PREPARATION DE LA BENTONITE

3. Prélèvement et préparation de l'échantillon

1.1. Prélèvement de l'échantillon

Nous avons prélevé un échantillon de 1 kg au niveau du gisement bentonitique de Hammam Boughrara (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 $75\mu\text{m}$).

4. Purification et sodification de la bentonite

Pour la purification de la bentonite, 120 g de bentonite sont dispersés dans un bécher de 5 L contenant 1,5 L d'eau distillée sous agitation pendant 15 minutes. On ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium 0,3 M, bicarbonate de sodium 1 M et chlorure de sodium 2 M) à $\text{pH} = 7,3$. Le mélange est chauffé sous agitation à une température de 75°C pendant 20 minutes [1-3]. 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.

4. Propriétés des bentonites brute et purifié

4.1. Analyses chimiques

Le tableau 1 montre les résultats de l'analyse chimique des bentonites naturelle (brute) et purifié (sodifiée) [4].

Tableau 1. 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

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) [5].

La bentonite sodifiée contient un pourcentage important de sodium comme le montre le tableau 1. Le tableau 2 montre la variation de la teneur des principaux constituants après la purification.

Tableau 2. 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 Si^{4+} par Al^{3+}) et 4,8 (substitution maximale d' Al^{3+} par Mg^{2+}) [6].

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 3 montre les valeurs de ce rapport pour la bentonite brute et purifiée.

Tableau 3. Rapport molaire silice sur alumine des bentonites

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

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

4.2. Analyses minéralogiques

Notre 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 4 montre les résultats de ces analyses.

Tableau 4. 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 [7]. D'après le tableau, la bentonite de roussel présente une teneur faible en verre volcanique.

4.3. 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 [8].

Comme base de comparaison, un échantillon de bentonite API a également été testé.

Le tableau 5 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 5. Capacité d'échange cationique et dosage des cations

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

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

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

4.4. Analyses BET (Surface spécifique)

La valeur de la surface spécifique mesurée pour l'échantillon montre que la surface spécifique de la bentonite de Roussel est très importante (tableau 6).

Tableau 6. Surface spécifique des bentonites

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.

Tableau 7. 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 8. 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

3.7. Caractérisation par Infrarouge :

La figure 1 présente le spectre infrarouge de la bentonite étudiée. On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

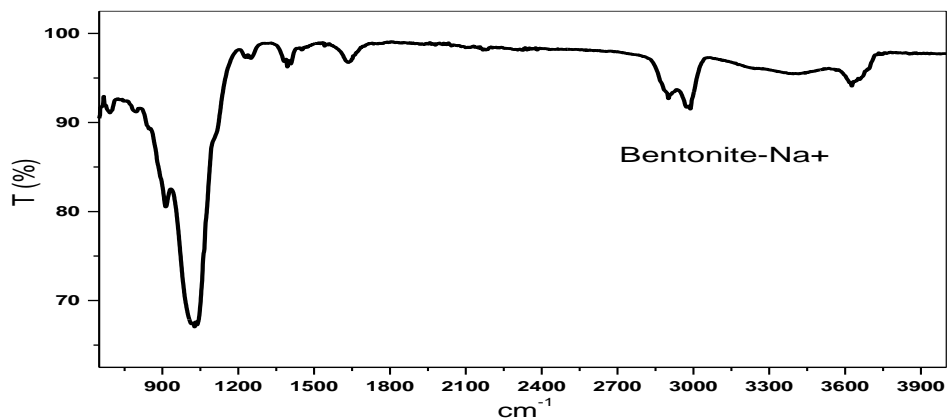


Fig.1. Spectre IRTF de la bentonite sodique

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le tableau 9.

Tableau 9. 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 [9,10].

- 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 [9].

- 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.

- 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 [9].

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 [10]. Dans le spectre infrarouge, on remarque la présence d'un faible pic de vibration à 1394 cm^{-1} caractérisant la calcite (CaCO_3).

4. Conclusion

D'après les différentes analyses, on remarque clairement que la bentonite de Roussel a donnée des bonnes indications. 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 dans l'adsorption de colorants textiles.

Partie II. Adsorption de colorants

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de colorants textiles (Rouge, Orange et Jaune) par la bentonite.

1. Adsorption du colorant Orange par la bentonite

1.1. Cinétique d'adsorption du colorant

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités adsorbées du colorant par la bentonite avec le changement des différents paramètres.

- **Effet de masse**

Le temps de contact est nécessaire pour établir l'adsorption entre le colorant et la bentonite. Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption du colorant orange de concentration initiale de 20 ppm en contact avec 0.5 g et 1 g de bentonite.

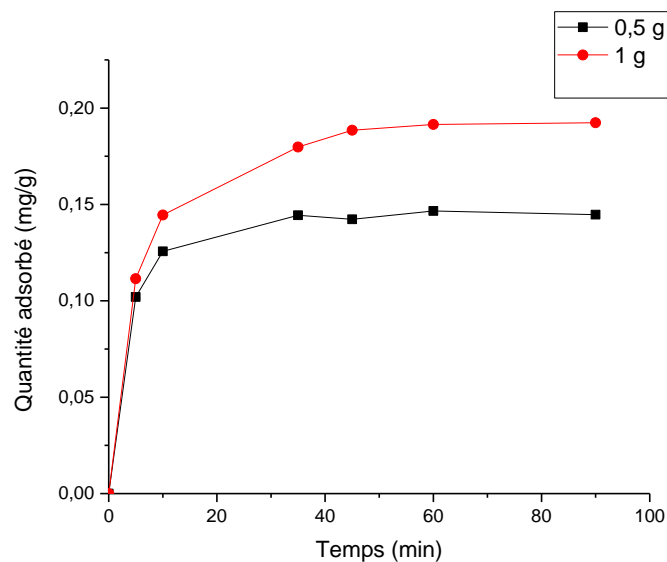


Fig.2. Cinétiques d'adsorption du colorant orange par la bentonite

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

Ces résultats montrent que ce colorant a été adsorbé en petites quantités. On remarque bien une augmentation de quantité adsorbée avec l'augmentation de la masse de 0.5 g à 1 g.

- **Effet de 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. 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.

L'étude de l'effet de pH initial sur l'adsorption de colorant est faite par suivre la cinétique d'adsorption de colorant de concentration 20 ppm en contact avec une masse de 0.5 g de bentonite à plusieurs pH (2, 4, 6, 8). Les résultats obtenus sont résumés dans les figures 3 et 4.

➤ **Utilisant l'acide (HCl) :**

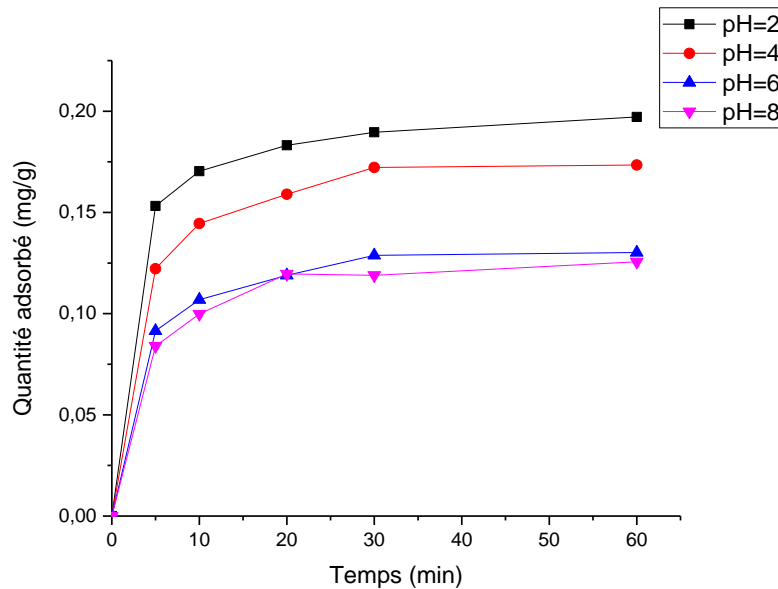


Fig.3. Effet du pH sur l'adsorption du colorant orange (par HCl)

➤ Utilisant l'acide (H_3PO_4) :

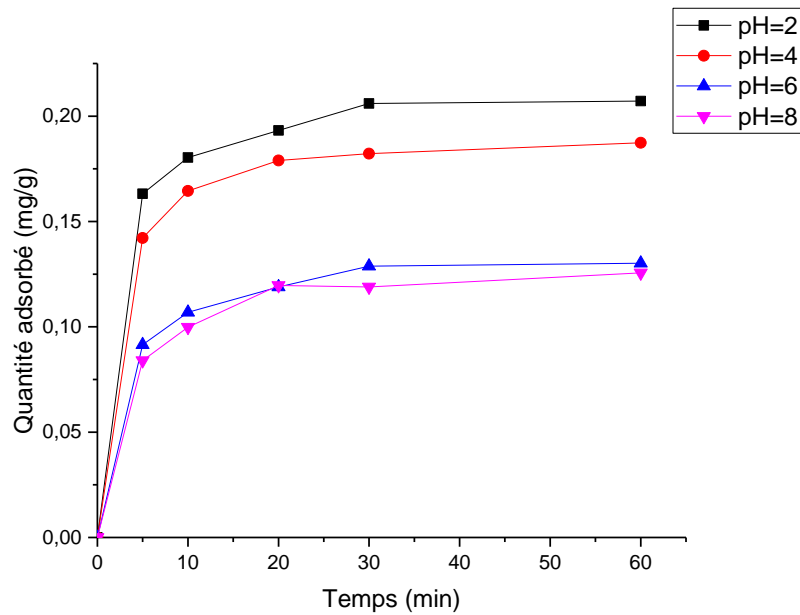


Fig.4. Effet du pH sur l'adsorption du colorant orange (par H_3PO_4)

La quantité adsorbée du colorant par la bentonite n'a pas atteint un bon rendement notant que les meilleurs résultats ont été obtenus à pH fortement acide par rapport au pH basique.

2. Adsorption du colorant Rouge par la bentonite

2.1. Cinétiques d'adsorption de colorant

Le temps de contact est nécessaire pour établir l'adsorption entre le colorant et la bentonite pour cela on a étudié la cinétique d'adsorption à des conditions différentes.

- **Effet de masse :**

Pour pouvoir faire une comparaison entre les rendements d'adsorption entre deux masses différentes de bentonite, nous avons tracé la courbe qui montre les cinétiques d'adsorption du colorant rouge en contact avec 0,5 g et 1 g de bentonites.

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 5.

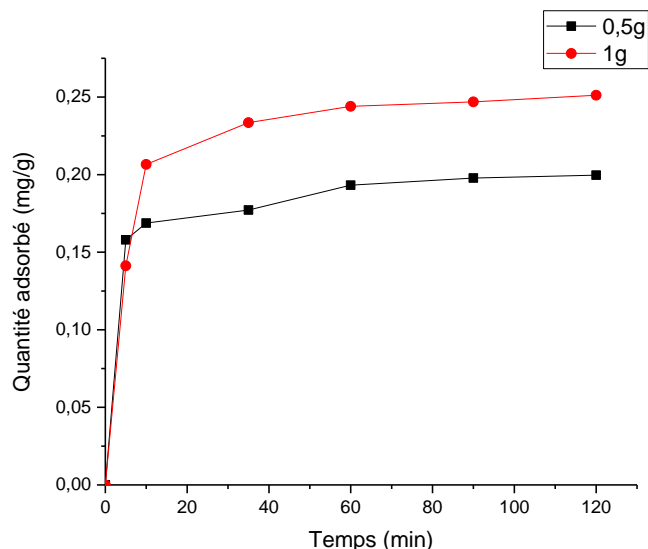


Fig.5. Cinétiques d'adsorption du colorant rouge par la bentonite

Ces résultats montrent que ce colorant n'a pas été adsorbé en grandes quantités. On remarque une augmentation de quantité adsorbé avec l'augmentation de la masse de bentonite utilisé de 0.5 g à 1 g.

- **Effet de pH :**

L'étude de l'effet de pH initial sur l'adsorption de colorant est faite par la variation du pH initial de colorant entre l'intervalle 2 et 8 en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés dans les figures suivantes :

- Utilisant l'acide (HCl)

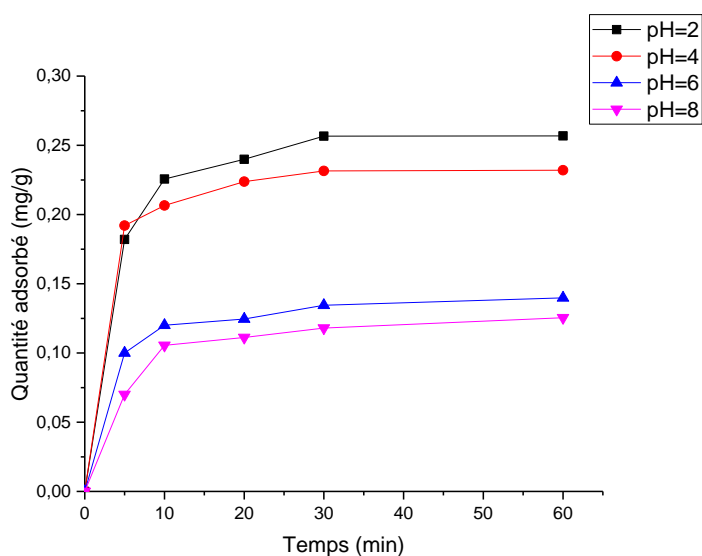


Fig.6. Effet du pH sur l'adsorption du colorant rouge (par HCl)

- Utilisant l'acide (H_3PO_4)

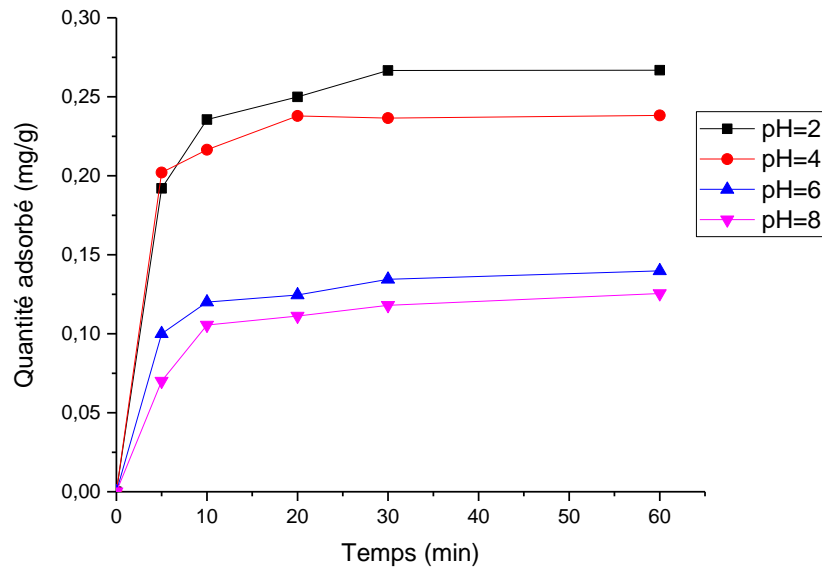


Fig.7. Effet du pH sur l'adsorption du colorant rouge (par H_3PO_4)

D'après ces résultats, il ressort que la bentonite a adsorbé des quantités faibles de ce colorant rouge remarquant que cette adsorption dépend fortement du pH. On a obtenu des valeurs maximales avec les pH acide par rapport au pH basique.

3. Adsorption du colorant Jaune par la bentonite

3.1. Cinétiques d'adsorption de colorant

Nous avons tracé la courbe qui montre les cinétiques d'adsorption du colorant à plusieurs conditions de masse et de pH.

- Effet de la masse

L'étude de la cinétique d'adsorption du colorant jaune de concentration initiale de 20 ppm en contact avec deux masses de bentonite différentes 0,5 g et 1 g.

La figure indique que ce colorant jaune est mieux adsorbé par rapport aux autres colorants utilisés. On remarque aussi l'augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la masse de la bentonite de 0,5 à 1 g.

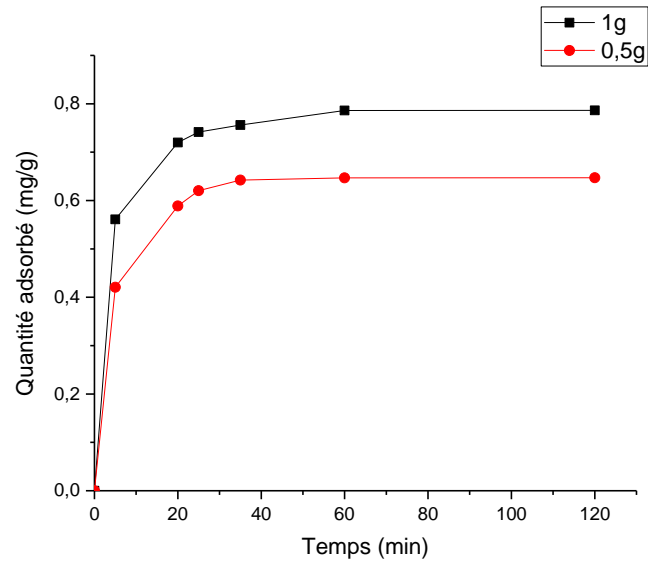


Fig.8. Cinétiques d'adsorption du colorant jaune par la bentonite

- **Effet de pH :**

Plusieurs expériences ont été menées pour étudier l'effet de pH sur la capacité d'adsorption du colorant par la bentonite. Les courbes sont montrées sur les figures 9 et 10.

- Utilisant l'acide (HCl)

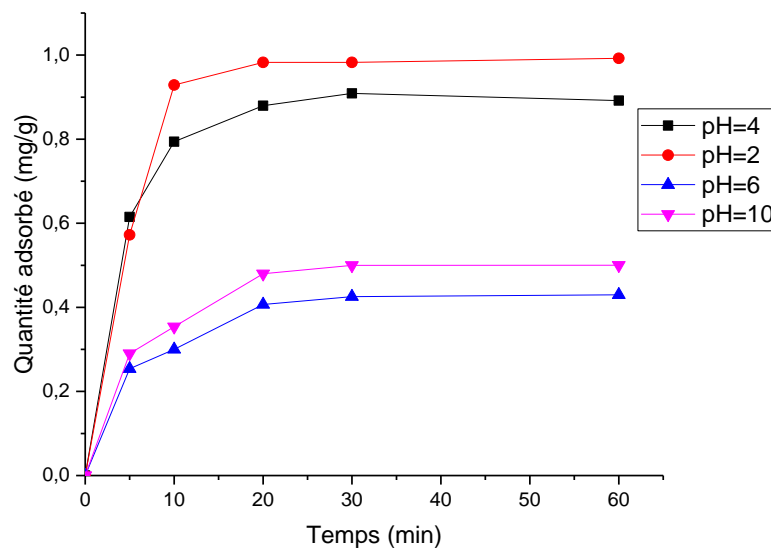


Fig.9. Effet du pH sur l'adsorption du colorant jaune (par HCl)

- Utilisant l'acide (H_3PO_4)

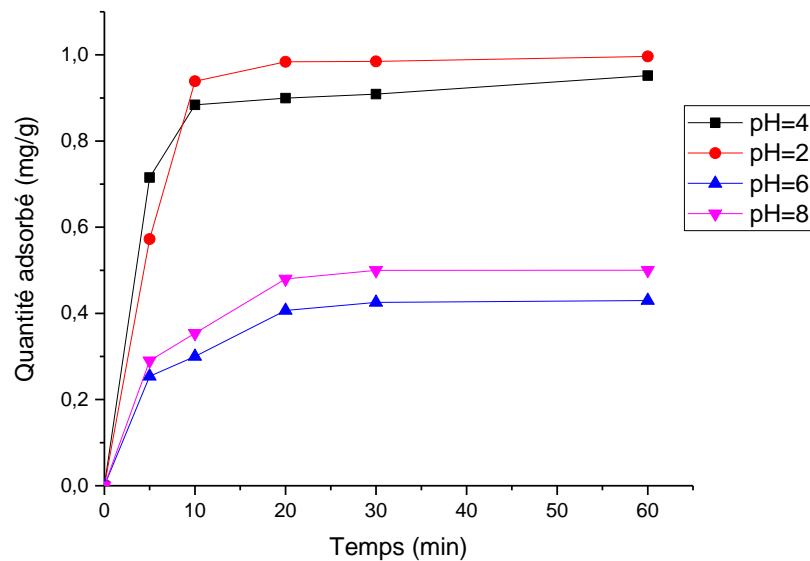


Fig.10. Effet du pH sur l'adsorption du colorant jaune (par H_3PO_4)

D'après la figure on remarque que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de pH. A pH fortement acide, le rendement d'adsorption atteint une valeur maximale de avec la bentonite par rapport au pH basique.

A l'équilibre, notre bentonite fixe mieux le colorant Jaune (à pH = 3) que les deux autres colorants (Orange et Rouge), cela pour les temps de contact presque identiques.

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

L'adsorption est aussi influencée par les caractéristiques des solutés, la solubilité des composés en phase aqueuse a une influence directe sur l'adsorption et plus le caractère hydrophobe du soluté est important, plus l'adsorption est élevée. La différence entre les quantités adsorbées peut être aussi fonction de l'acidité des colorants, les réactions acido-basiques avec les couches intercalaires d'argile influencent l'adsorption.

3.2. Cinétique d'adsorption de colorant jaune par 1 g de bentonite à pH=3

Pour mieux analyser l'adsorption de colorant jaune par notre bentonite nous avons suivis la cinétique d'adsorption dans les conditions suivantes : 1g de bentonite, une concentration 20 ppm de colorant, pH=3.

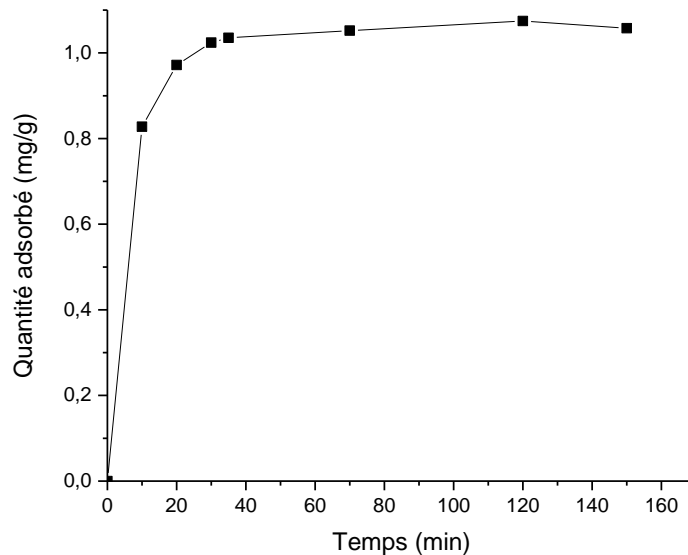


Fig.11. Cinétiques d'adsorption du colorant 1 g de bentonite à pH=3.

La cinétique d'adsorption du colorant sur la bentonite présente une allure caractérisée par une forte adsorption de colorant dès les premières minutes de contact, suivie d'une lente augmentation jusqu'à atteindre l'équilibre. Le résultat obtenu montre que la quantité adsorbée du colorant jaune a atteint des valeurs maximales dans ces conditions qui favorisent la formation d'un complexe de colorant avec la bentonite, ainsi, au grand nombre de sites actifs d'adsorption sont libérés, donc une efficacité maximale d'adsorption des molécules.

3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption pour le colorant jaune à pH=3

- *model du pseudo premier ordre :*

On suppose dans ce modèle, que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible. La loi de vitesse s'écrit comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Après intégration de la formule précédente on obtient la formule suivante :

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

K_1 : constante de vitesse (min^{-1})

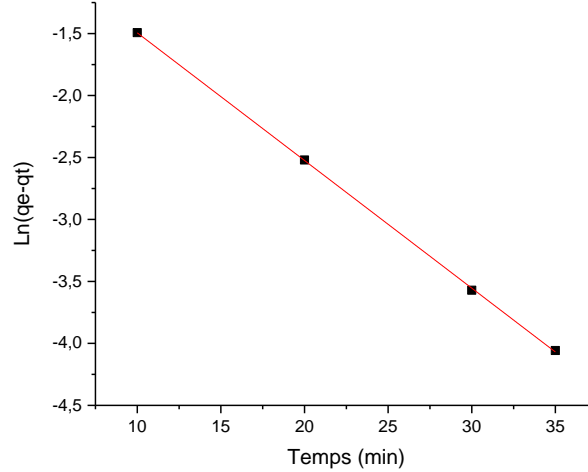


Fig.12. Constante de vitesse pseudo 1^{er} ordre

- *Model du pseudo second ordre :*

Dans ce modèle existe une chimisorption, un échange d'électrons entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide l'équation de ce modèle est traduit comme suit :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{(q_e^2 K_2)} + \frac{t}{q_e}$$

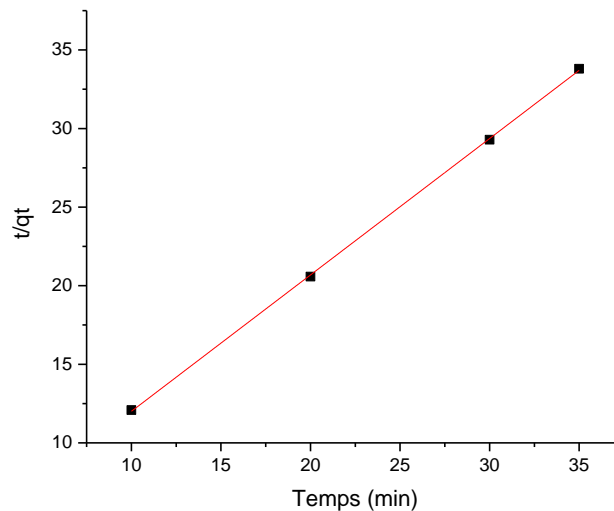


Fig.13. Constante de vitesse pseudo 2^{ème} ordre

Tableau 10. Modélisation des isothermes d'adsorption

	Pseudo premier ordre	Pseudo seconde ordre
	$R^2 = 0.9998$ $K_1 = 0.1030 \text{ min}^{-1}$	$R^2 = 0.99982$ $K_2 = 0.8068$

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, il s'avère que les deux modèles peuvent être fiables pour décrire les cinétiques d'adsorption des colorants par la bentonite.

4. Conclusion

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

La fixation des colorants sur la surface des bentonites n'est pas possible et la rétention des colorants se fait simplement dans l'espace intercalaire de la bentonite par simple échange d'ions ou par formation des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de l'espace intercalaire.

Donc, la bentonite sodique doit être modifiée par un surfactant cationique pour avoir une bonne adsorption de ces colorants. L'introduction du cation organique change la surface de l'argile et lui donne un caractère hydrophobe et organophile. En conséquence, la capacité d'adsorption de l'argile modifiée peut considérablement augmenter.

Conclusion générale

Ce travail nous a permis de mettre en valeur les principales constatations se rapportant dans une première étape à la préparation de la bentonite.

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

Notre bentonite présente un pourcentage élevé en particules inférieur à 1 micron, ce qui assure un bon comportement rhéologique de cette bentonite. Les caractéristiques de notre bentonite favorisent son utilisation dans plusieurs domaines notamment dans l'adsorption.

Dans la deuxième partie de ce travail, la bentonite préparée a été testée dans l'adsorption de trois colorants textiles.

La première remarque est que les quantités adsorbées par la bentonite sont très faible et cela pour les trois colorants. L'étude des effets de la masse et du pH n'ont pas améliorés les rendements d'adsorption.

Dû au fait que nos colorants sont anioniques (chargées négativement) et aussi la surface de la bentonite est chargée négativement, les rendements d'adsorption obtenus sont faibles. L'adsorption dans ce cas est une adsorption physique qui met en jeu de faibles forces d'attraction de types Van Der Waals. La fixation des colorants sur la surface des bentonites n'est pas possible et la rétention des colorants se fait simplement dans l'espace intercalaire de la bentonite par simple échange d'ions ou par formation des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de l'espace intercalaire.

A l'équilibre, notre bentonite fixe mieux le colorant jaune (à pH = 3) que les deux autres colorants (orange et rouge), cela pour les temps de contact presque identiques.

Cette différence entre les quantités adsorbées de colorants est sûrement due aux caractéristiques de chacun des colorants, l'adsorption est fonction surtout de la polarité et de la nature de la molécule organique (taille, structure,...). L'adsorption est aussi influencée par les caractéristiques des solutés, la solubilité des composés en phase aqueuse a une influence directe sur l'adsorption et plus le caractère hydrophobe du soluté est important, plus

Conclusion générale

l'adsorption est élevée. La différence entre les quantités adsorbées peut être aussi fonction de l'acidité des colorants, les réactions acido-basiques avec les couches intercalaires d'argile influencent l'adsorption.

Références bibliographique:

- [1] Makhoukhi B, Djab M, Didi MA. Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions. *J Env Chem Eng* 2015;3:1384–1392.
- [2] Didi MA, Makhoukhi B, Azzouz A, Villemin D. Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite-A comparative study. *Appl Clay Sci* 2009;42:336–344.
- [3] Makhoukhi B, Didi MA, Moulessehoul H, Azzouz A, Villemin D. Diphosphonium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media. *Appl Clay Sci* 2010;50:354–361.
- [4] Makhoukhi B, Didi MA, Villemin D. Modification of bentonite with diphosphonium salts: Synthesis and characterization. *Mater Lett* 2008;62:2493–2496.
- [5] Makhoukhi B, Villemin D, Didi MA. Preparation, characterization and thermal stability of bentonite modified with bis-imidazolium salts. *Mater Chem Phys* 2013;138:199–203.
- [6] Makhoukhi B, Didi MA, Villemin D, Azzouz A. Acid activation of Bentonite for use as a vegetable oil bleaching agent. *Int J Fats* 2009;60:343–349.
- [7] Makhoukhi B, Didi MA, Moulessehoul H, Azzouz A. Telon dye removal from Cu(II)-containing aqueous media using p-diphosphonium organo-montmorillonite. *Med J Chem* 2011;2:44–55.
- [8] Makhoukhi B, Villemin D, Didi MA. Synthesis of bisimidazolium-ionic liquids: Characterization, thermal stability and application to bentonite intercalation. *J Taibah Univ Sci* 2016;10:168–180.
- [9] Aghayan H, Mahjoub AR, Khanchi AR. Samarium and dysprosium removal using 11-molybdo-vanadophosphoric acid supported on Zr modified mesoporous silica SBA-15. *Chem Eng J* 2013;225:509–519.
- [10] Ho YS, McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res* 2000;34:735–742.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تعزيز الخصائص الامتصاصية للطين المستخرج من منطقة مغنية المستخدم بشكل رئيسي في معالجة المياه الملوثة بصبغات النسيج. هذا الطين الطبيعي المستخدم مصنوع من سوديك عن طريق التبادل أظهرت التحليلات المختلفة بوضوح أن بنتونايت روسيل له مؤشرات جيدة. يحتوي على نسبة عالية من الأيونات أعطت المونتموريلونيت ، ومحتوى منخفض من الكوارتز الحر ، كما أنه يحتوي على نسبة منخفضة من الزجاج البركاني. دراسة تثبيت أصباغ النسيج بواسطة البنتونايت عوائد امتصاص منخفضة بسبب حقيقة أن أصباغنا الأيونية مشحونة سلبًا وكذلك سطح البنتونايت سالب الشحنة.

يجب تعديل بنتونايت الصوديوم باستخدام عامل خافض للتوتر السطحي كاتيوني للحصول على امتصاص جيد لهذه الأصباغ

Résumé

L'objectif principale de ce travail est de valoriser les propriétés adsorptives de l'argile extraite de la région de Maghnia utilisée essentiellement dans le traitement des eaux polluées par les colorants textiles. Cet argile naturelle utilisée est rendue sodique par échange d'ions

Les différentes analyses ont montré clairement que la bentonite de Roussel a de bonnes indications. Elle renferme un taux élevé de montmorillonite, une faible teneur en quartz libre et présente aussi une teneur faible en verre volcanique.

L'étude de fixation des colorants textiles par la bentonite a donné des rendements d'adsorption faibles dû au fait que nos colorants anioniques sont chargés négativement et aussi la surface de notre bentonite est chargée négativement.

La bentonite sodique doit être modifiée par un surfactant cationique pour avoir une bonne adsorption de ces colorants

Abstract

The main objective of this work is to enhance the adsorptive properties of clay extracted from the Maghnia region used mainly in the treatment of water polluted by textile dyes. This natural clay used is made sodic by ion exchange

The various analyzes have clearly shown that Roussel's bentonite has good indications. It contains a high rate of montmorillonite, a low content of free quartz and also has a low content of volcanic glass.

The study of fixing textile dyes by bentonite gave low adsorption yields due to the fact that our anionic dyes are negatively charged and also the surface of our bentonite is negatively charged.

Sodium bentonite must be modified with a cationic surfactant to have good adsorption of these dyes