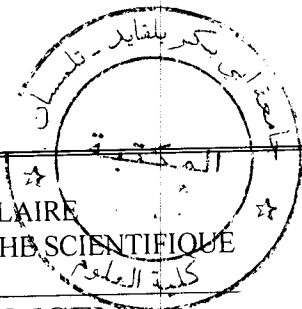


M/530.1-38/03



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

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE MAGISTER

Option : Catalyse et Chimie Fine

Présenté par : M^{elle}. Hidayet Moulessehoul

Thème

***FONCTIONNALISATION DE LA BENTONITE
Traitement & Applications à l'extraction des colorants &
colorants pour mordants***

Soutenu à Tlemcen, le / / 2008 devant le jury composé de :

Président :

M. Boumediene BENYOUCEF

Professeur à l'Univ. de Tlemcen

Examineurs :

Mme Leïla CHERIF-AOUALI

Professeur à l'Univ. de Tlemcen

M. Smail KACHA

Maître de Conférences à l'Univ. de Sidi Bel-Abess

Mme Soumia Bedrane-Merad

Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen

Encadreur: M. Mohamed Amine Didi

Professeur à l'Univ. de Tlemcen

Co. Encadreur: M. BENAMAR MAKHOUKHI

Chargé de cours à l'Univ. de Tlemcen

2-08 JAN. 2009
Date:
Cod: 3491

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen.

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur, Monsieur Mohamed Amine Didi, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail. Je le remercie tout particulièrement pour l'intérêt qu'il a apporté à ce sujet, pour la confiance qu'il m'a accordé ainsi que pour les conseils qu'il a su me prodiguer dont il a contribué de façon décisive à ma formation scientifique.

Je remercie également mon Co. encadreur, Monsieur Benamar Makhoukhi, Chargé de cours à l'Université de Tlemcen, pour son aide précieuse, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

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

J'adresse mes plus vifs remerciements envers: Mme Leïla CHERIF-AOUALI, Professeur à l'Université de Tlemcen, Madame Soumia Bedrane-Merad, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen et monsieur Ismaïl Kacha, Maître de conférences à l'Université de Sidi bel-Abbès qui m'ont honoré en acceptant de juger ce travail.

Si un laboratoire de synthèse est un lieu de travail, il est aussi et avant tout un endroit où les contacts humains et les échanges sont nombreux. Dans ce contexte, mes remerciements à tout le personnel du Laboratoire LCSCO, que j'ai côtoyé et qui ont facilité mon intégration au sein du groupe. Je les remercie pour les bons moments passés tout le long de ces années d'étude.

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.

Dédicaces

A mes chers parents. Qu'Allah les bénisse et les récompense.

Ils m'ont aidé, soutenu et encouragé durant mes études. Ils m'ont fait confiance tout au long de mes études et ils m'ont donné la liberté de suivre mes passions. En plus de l'amour que j'éprouve pour eux, je les admire pour cela.

A mon mari M. Karim Bouchenak, je le remercie pour son infinie patience.

Introduction générale

Il est établi que le développement des Technologies, particulièrement, à partir de la deuxième moitié du 20^{ème} siècle jusqu'au début du siècle en cours a entraîné de graves dégâts en matière écologique :

- Pollution,
- Dégradation des sols,
- Réchauffement du climat.

Aussi parmi les effets nocifs du développement, nous notons la pollution de l'eau dont les causes sont multiples; entre autre, la présence des colorants toxiques dans les eaux en aval des industries textiles.

Les procédés classiques de purification tels que la coagulation, la floculation, la décantation ont montré leurs limites, et ne permettent pas une élimination suffisante de ces polluants [1]. Même dans le cadre de l'ozonation, l'ozone réagit parfois avec le colorant pour donner des formes oxydées également colorées [2].

Il existe des méthodes pour la rétention des polluants organiques, tels que l'adsorption, la précipitation chimique, l'échange ionique, les processus membranaire, la dégradation biologique, l'oxydation chimique et l'extraction par solvants. L'adsorption est la méthode la plus utilisée parmi laquelle sont habituellement appliquées le charbon actif ou les résines échangeuses d'ions.

Le charbon actif a l'avantage d'avoir une capacité élevée d'adsorption pour les composés organiques. Cependant, en raison de son coût relativement élevé, il y a eu des tentatives pour utiliser des adsorbants naturels de bas coût, afin d'éliminer les contaminants des eaux usées.

L'utilisation de minéraux adsorbants pour le traitement des eaux résiduaires augmente en raison de leurs abondances et leurs bas prix. L'exemple type de ces minerais est l'argile. Dans la littérature il existe plusieurs procédés qui peuvent, de manière significative, modifier les propriétés d'argiles et augmenter leur pouvoir adsorbant dont l'échange cationique. Ce dernier consiste à substituer des cations alcalins par des composés organiques contenant des groupes fonctionnels actifs [3]. L'introduction des cations organiques a pour conséquence de changer la bentonite de l'hydrophilie à l'hydrophobie, et d'augmenter l'espacement entre feuillets [4].

Il y a eu un intérêt croissant pour l'application des argiles modifiées par des sels quaternaires d'alkyl ammonium dans le déplacement des substances toxiques (organiques et inorganiques) pendant les deux dernières décennies. Bien qu'ils aient manifesté des affinités vis-à-vis de

Introduction générale

certaines composés organiques hydrosolubles, ils se sont avérés néanmoins thermiquement instables [5].

La connaissance de la stabilité thermique de sels de phosphonium a orienté Xie. W et col [6] vers la préparation des organo- bentonites stables à base d'agents tensioactifs de phosphonium. Ainsi plusieurs travaux ont été menés en incorporant principalement des agents phosphonium portant des chaînes alkyles courtes (Hartwig et col) [7], et du chlorure triphénilique de vinylbenzyl de phosphonium par Arroyo et col [8].

En ce qui concerne notre étude, afin de contribuer à lutter contre la pollution des eaux par les colorants textiles, nous avons engagé une réflexion matérialisée, dont le but est de :

- * Simplifier le mode de traitement des eaux colorées,
- * Améliorer la qualité et le rendement de traitements des rejets,
- * Sauvegarder l'environnement des effets néfastes des colorants.

Notre contribution à travers le présent travail, tend à couvrir à parvenir aux objectifs sus énoncés, par :

- o L'application des nouveaux adsorbants dans le domaine de l'élimination des colorants nocifs pour l'homme et l'environnement, à base de bentonites modifiées avec des sels de diphosphonium (TPhPMB), par un processus peu coûteux.

Sachant que les eaux résiduaires comportent un mélange de polluants, notre seconde étude porte sur le comportement d'adsorbants vis à vis les colorants en présence de cuivre(II), et cela afin de s'approcher au mieux de l'échelle industrielle.

Notre travail repose sur les étapes suivantes :

1. Préparation et caractérisation des bentonites modifiées avec trois isomères (Ortho, Meta et Para) sels de diphosphonium synthétisés,
2. Application des bentonites modifiées dans l'adsorption de trois colorants textiles (Bleu Telon, Rouge Telon et l'Orange Telon), en déterminant :
 - Le taux de rétention,
 - Effet du pH.
3. Application des bentonites modifiées dans l'adsorption des colorants étudiés en présence du cuivre (II).

Synthèse bibliographique

INTRODUCTION

Notre étude s'articule autour de trois parties :

En premier lieu nous présentons une synthèse bibliographique sur les travaux relatifs aux modifications des argiles et leurs applications dans le domaine de l'adsorption, ensuite nous présentons des généralités sur les colorants, colorants métallifères, et à la fin nous décrivons des notions sur les sels de phosphonium.

I- LES ARGILES

L'intérêt accordé à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde, se justifie par leurs abondances dans la nature ainsi que par leurs propriétés physico-chimiques (formes et surfaces spécifiques, capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, possibilité d'échange ionique,...etc). L'argile en tant que matière première brute, est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines, sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

I.1. Types et structure de minéraux argileux

I.1.1. Structure de minéraux argileux

Les silicates constituent le modèle de base. Ils sont formés par un agencement de tétraèdres de SiO_4^- dans lesquels un atome de Si est entouré de quatre atomes d'Oxygènes (Fig1-a). Les tétraèdres s'agencent en se partageant les oxygènes en maille hexagonale (Fig1-b). Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne. Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de six tétraèdres. Les Oxygènes non partagés pointent tous dans la même direction.

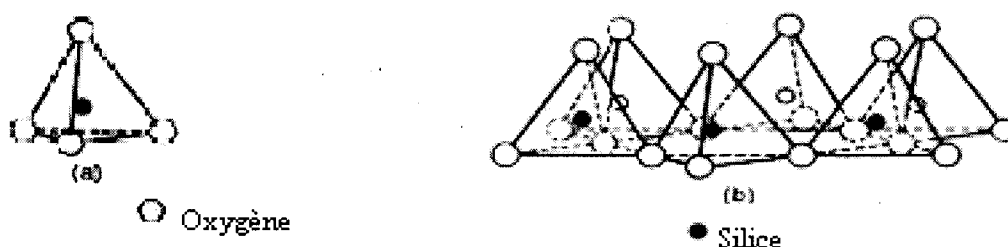


Figure 1 (a et b). Eléments structuraux : des tétraèdres.

Le feuillet octaédrique est composé d'un cation central et six OH⁻. Il est constitué de deux plans de (OH) ou d'Oxygène (fig.1-c).

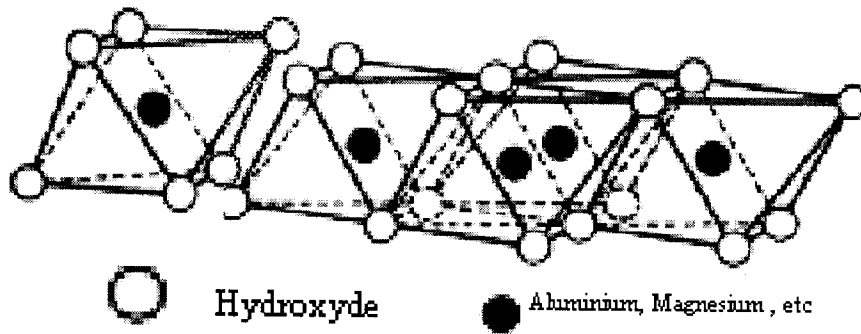


Figure 1-c. Eléments structuraux des octaèdres.

Les tétraèdres T s'agencent avec les octaèdres O pour constituer des couches (Fig1.d). Les couches peuvent être neutres ou chargées négativement, compensées par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches appelé l'espace- interfoliaire.

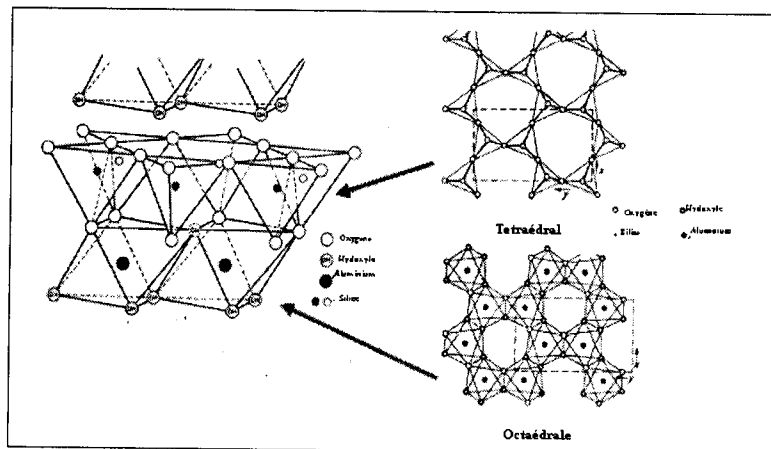


Figure 1.d. Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.

1.1.2. Les types de minéraux argileux

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles selon :

- Les minéraux de type 1:1 (ou T-O), ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite.
- Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T), ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, et cela selon le contenu de l'interfeuillet. Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, et celui des micas.

- Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O), ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe du chlorite.

I.2. Structure des smectites et composition des feuillets

Les smectites sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, et la saponite. Ils sont composés de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, donnant la structure présentée dans la figure 2, qui montre les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets.

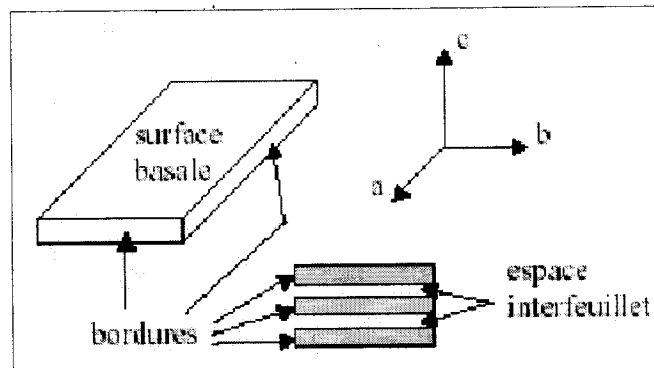


Figure 2. Illustration de l'empilement des feuillets d'argile.

La formule générale d'une demi-maille est $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_{(2-x)}\text{R}_x(\text{OH})_2\text{CE}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, où CE symbolise les cations échangeables et R représente le magnésium dans les montmorillonites. (On trouve cependant de nombreuses variétés chimiques où R représente des cations comme Fe^{2+} ou Mn^{2+}).

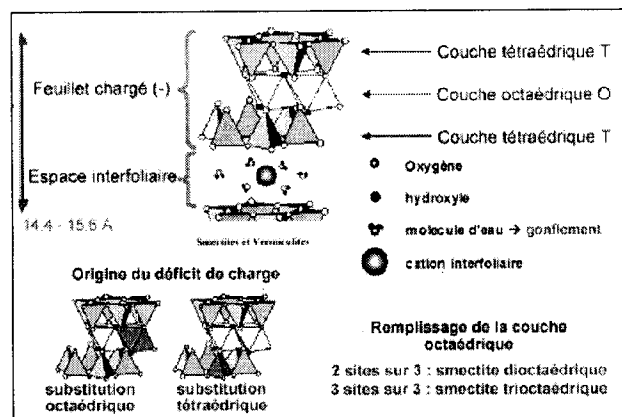


Figure 3. Éléments constitutifs d'une smectite.

Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques (Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} , Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+}), entraînant un

déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé. La charge élevée de ces argiles est due essentiellement aux substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge; en se situant aux endroits les moins encombrés et les plus proches des centres déficitaires.

Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire, dont le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative [9]. Cette possibilité de «gonflement» des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme «argiles gonflantes». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable [9].

I.3. Les argiles Montmorillonitiques (Bentonites)

L'utilisation des argiles dans divers domaines de l'industrie fait l'objet de nombreuses études où l'intérêt est orienté vers la détermination et l'amélioration des performances qu'elles peuvent offrir. Parmi ces argiles qui constituaient le substrat de base de plusieurs recherches, c'est celle dénommée bentonite. Cette dernière a été découverte vers la fin du 19^{ème} siècle près de Fort-Benton dans le Wyoming. Elle fait partie des sorbants qui connaissent actuellement un grand essor dans différents domaines d'application telles que l'épuration des eaux, décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, l'industrie des savons et détergents et dans l'industrie pétrolière [10].

I.3.1. Aspects, structure et composition

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au touché, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau. Elle est constituée principalement, par un minéral argileux appelé Montmorillonite, dont la structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celle d'Hoffmann, d'Edelmann et de Mc Conald.

-Hypothèse d'Hoffmann

D'après Hoffmann et ses collaborateurs [11], la montmorillonite est un aluminosilicate, composé d'unités structurales dites « feuillets ». Celles-ci sont constituées d'une couche octaédrique (alumino-magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (silice-oxygène). Certains atomes d'oxygènes sont communs aux couches de tétraèdres et d'octaèdres. Ils occupent une partie des groupements hydroxyles OH (figure 3).

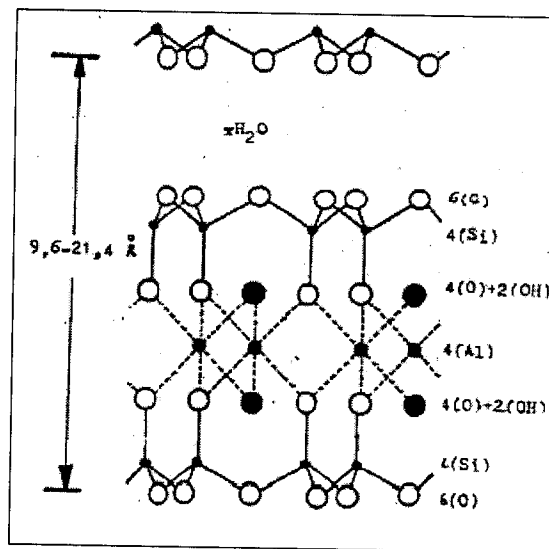


Figure 4. Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann.

- Hypothèse de Mc Conald

Mc Conald [12] a proposé, en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'atomes oxygènes de la couche silice sont remplacés par des groupements OH qui peuvent ou non être groupés en tétraèdres. Le centre de ces derniers demeure vide au lieu d'être occupé par un ion Si^{4+} ou Al^{3+} .

- Hypothèse d' Edelman

Edelman et ces collaborateurs [11] ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où des tétraèdres de silicium dans les deux couches sont orientés dans des directions opposées (figure 5).

Les mêmes auteurs, mentionnent que dans certains de ces tétraèdres de silicium, des groupements hydroxyles prennent la place des atomes d'oxygènes.

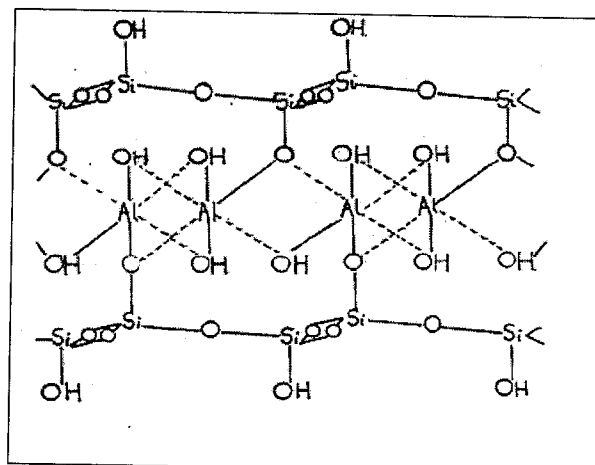


Figure 5. Structure de la montmorillonite selon Edelman.

I.3.2. Caractéristique physique des Montmorillonites

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales:

- Leurs multiples possibilités d'échanges ioniques;
- Leurs capacités d'adsorption d'eau et de gonflement;
- Leurs formes et leur surface spécifique.

*La capacité d'échange cationique CEC

Un échangeur d'ions peut posséder plusieurs types de sites réactionnels constituant des groupes homogènes (ou quasi-homogènes). Le nombre de sites est déterminé par unité de masse ou de surface du solide. Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la nature de l'échangeur [13]. Elle détermine la quantité maximale d'ions de la solution qui peut être adsorbée (effet de saturation) et régle dans une certaine mesure le phénomène de compétition entre les ions pour la neutralisation des sites.

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cation, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ ou Ba^{+2} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC[13].

* Gonflement, rôle des cations compensateurs

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter [13].

Il est à noter que les ions Al^{3+} de la couche octaédrique peuvent être remplacés partiellement par les ions Fe^{3+} sans pour autant changer la structure du feuillet. Par contre, la substitution des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} aux ions Al^{3+} entraîne un déficit de charges négatives. Pour rétablir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, des cations compensateurs (Na^+ , Ca^{2+} , ...) se placent dans les intervalles entre feuillets. Les bentonites diffèrent les unes des autres par la teneur en impuretés formées généralement de Fe, Ca, Na, Ti, K, Mn, Si, etc.

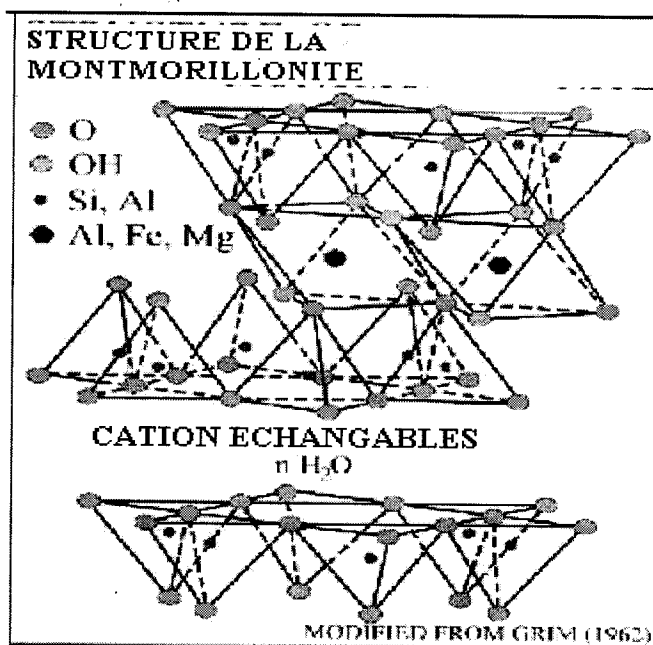


Figure 6. Structure générale d'une montmorillonite indiquant les cations compensateurs

Les Montmorillonites possèdent une meilleure propriété de gonflement par rapport aux autres phyllosilicates. Cela est dû aux substitutions octaédriques; car l'interaction que les feuillets développent avec les cations compensateurs est réduite par un effet d'écran de la couche tétraédrique. Le gonflement est influençable aussi par les cations compensateurs, en faite lorsque les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, le gonflement sera plus important [15].

*** La surface spécifique**

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation [14]. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires [13].

Le bleu de méthylène, dont nous présentons la structure chimique sur la figure 7, est un cation fréquemment utilisé. Les interactions électrostatiques entre les électrons π de ses cycles aromatiques et le feuillet chargé négativement lui permettent de recouvrir totalement la surface. L'éthylène glycol peut être utilisé également, car des liaisons hydrogènes peuvent s'établir entre le réactif et les atomes d'oxygène de surface [13].

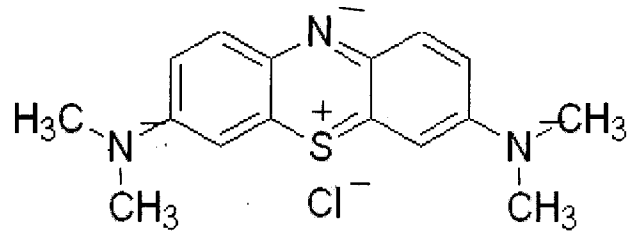


Figure 7. Structure chimique du bleu de méthylène

I.4. Modèles d'adsorption par les minéraux argileux

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années [16], des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide.

Les interactions solides/solution sont à la base des phénomènes de sorption par des minéraux solides. Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés [16]. Le premier type s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface entre les ions et la surface chargée du matériau. Il met en jeu des sites acides localisés en bordure des feuillets argileux, et dépend donc du pH de la solution. Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la théorie des échangeurs d'ions. Il fait intervenir la charge structurale des smectites, dont les contre-ions sont notés cations compensateurs. L'importance relative des deux mécanismes de sorption, dépend de la composition chimique de la solution (concentration des cations concurrents), et du pH de la solution aqueuse [17].

I.4.1 Modèle de complexation à la surface

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories: Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de **sphère interne**. Si une molécule d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de **sphère externe** (Figure 8). De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, ils sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux, mettent en jeu des liaisons ioniques, voir covalentes [17].

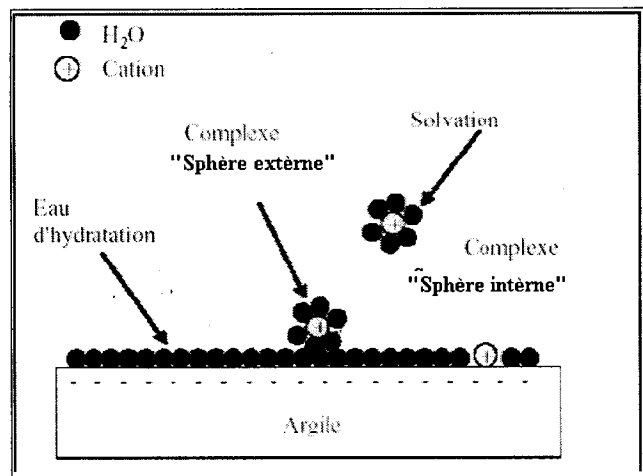


Figure 8. Représentation schématique des complexes "sphère interne, sphère externe"

Mais, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse. Ce dernier mécanisme de sorption met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante. La formation d'une couche diffuse, comme celle de complexe de sphère externe, fait essentiellement intervenir des liaisons de type électrostatique, et ces deux mécanismes peuvent être décrits comme de l'adsorption non spécifique. Ces espèces solvatées sont couramment appelées ions échangeables. En revanche, la complexation en sphère interne, qui fait intervenir des liaisons ioniques ou covalentes, peut être décrite comme une adsorption spécifique [18].

1.4.2. Théorie des échangeurs d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué au moins de deux phases non miscibles présentant les propriétés suivantes :

La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. L'ensemble {solide, ions compensateurs} constituent la phase échangeuse d'ions. Sa charge totale doit être nulle. Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions isomorphiques au sein du cristal argileux. On considère que les zones de surface dont sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échanges d'ions [19].

dipolaires. Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes très stables avec des cations ou des molécules d'eau [2]. Par ailleurs, les protons peuvent également jouer le rôle de cations compensateurs lorsque le milieu est suffisamment acide; ils interviennent donc dans la capacité d'échange cationique. Lorsque le pH augmente, les autres cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation.

I.5. Méthode de modification des argiles

I.5.1. L'échange cationique

L'étude de distribution des cations à la surface des particules argileuses est modélisée par la théorie de la double couche [20]: une couche négative à la surface des argiles; et une couche positive juste à proximité [20]. Ce modèle implique les interactions entre la surface des argiles, les cations interfoliaires, l'eau interfoliaire et les solutions environnantes. Lorsque la concentration en smectites mise en solution est faible, les smectites vont se disperser, l'eau va se troubler, et on obtiendra une solution colloïdale. Sans eau, les couches T-O-T sont liées par des forces électrostatiques ; mais en présence d'eau les couches T-O-T sont isolées vu la surface négative des argiles, les cations de la solution vont être attirés par la surface des particules argileuses pour atteindre un nouvel équilibre. La concentration en cation sera plus grande à proximité de la surface des argiles. Un gradient va s'établir et les cations vont avoir tendance à diffuser vers la solution. On atteint un équilibre dans lequel la concentration en cation est égale à celle de la solution.

*** Les influents du processus de l'échange cationique**

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC et de la structure du minéral argileux. Ainsi lors d'un échange cationique, la quantité d'ions adsorbés augmente avec la densité de la charge de l'argile. Les substitutions isomorphes de la montmorillonite se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques avec les cations compensateurs sont donc atténués par la couche tétraédrique. Elle présente un arrangement entre une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile sans encombrer stériquement les galeries interfoliaires, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieu aqueux [22]. Le cation compensateur inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a également une influence [3]. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de la

montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables. Plus le cation est mobile et facilement hydratant, plus l'échange cationique est facile.

Le type d'ion joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange. L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration de la dispersion dans un milieu organique est liée à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion organique [23, 24]. Ainsi en augmentant la longueur de la chaîne carbonée des ions, on augmente la contribution entropique de l'énergie d'adsorption et on développe plus l'interaction de Van der Waals. Cependant, l'adsorption se poursuit au-delà de la CEC de l'argile par l'intermédiaire d'interactions de Van der Waals entre chaînes carbonées pour des ions possédant plus de 10 atomes de carbone [25, 26]. Cette adsorption excédentaire conduit, d'après les travaux de Patzko et Dekany [27], à la formation de nouvelles couches à la surface des feuillets rendant partiellement son caractère hydrophile à l'argile.

Les groupements portés par la chaîne carbonée de l'ion jouent également sur la qualité du greffage. En effet, l'échange cationique est favorisé lorsque l'ion organique présente un groupement capable d'interagir avec les oxygènes de surface des feuillets par des liaisons hydrogènes. L'échange est également facilité si l'ion possède des cycles aromatiques capables d'échanger des électrons π avec la surface.

1.5.2. Complexes Organo- Argileux

Il y a un intérêt croissant pour le traitement organique des argiles, c'est -à-dire la formation des organo- argiles, dans lequel les cations métalliques sur les surfaces minérales se libèrent et s'échangent avec les cations organiques en devenant fortement organophiliques. En conséquence, le complexe organo-argileux devient un excellent sorbant pour les contaminants organiques faiblement hydrosolubles [28].

Les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que Fripiat et ses collaborateurs (1962) [29], ont utilisé des montmorillonites homo-ioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines); ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe davantage ces produits par rapport aux deux autres matrices.

Brindley et Ray (1964) [30] ont étudié l'adsorption d'une série d'alcools (C_2 à C_{18}) sur certains types de montmorillonites. Des séries d'espacements basaux entre 14 à 17 Å et 30 à

50 Å ont été observées et discutées selon la nature, la position d'intercalation (horizontale ou verticale) et le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule.

Plus tard, Yariv et Heller (1970) [31], se sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline, cyclohexane et amines cycliques) sur des montmorillonites.

McBride et ses collaborateurs (1977) ainsi que Karichoff et col (1979) ont montré qu'il était possible d'utiliser ces COA pour l'adsorption de certains composés aromatiques [32, 33].

A partir des années 1980, de nombreuses études (McBride *et col*, 1977 et 1985 ; Mortland Max *et col*, 1986 ; Wolfe *et col.*, 1985 et 1986 ; Stockmeyer, 1991 ; Jaynes et Boyd, 1991 ; Bottero *et col.*, 1988 et 1994 ; Boyd *et col.*, 1988, 1989, 1996 et 2001 ; Lawrence *et col.*, 1998 ; Sang et Dixon., 2001 ; Rodriguez-Sarmiento et Pinzon-Bello, 2001) [34-47] sont faites sur les interactions entre plusieurs composés organiques et les argiles, par l'examen de plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif (TA), le rapport TA/argile, le pH du milieu,etc.

Tous les résultats obtenus jusqu'ici concernant les différentes interactions des COA envers des composés organiques tels que le benzène, le toluène, le phénol et ses dérivés chlorés, l'acide tannique et l'acide 2,4-dichlorophénoxy propénoïque, ont montré la grande efficacité d'adsorption de ces nouveaux matériaux, surtout ceux constitués d'argiles intercalées par des molécules tensioactives à longues chaînes.

Wieczorek et Krysztafkiewicz [48] ont étudié l'influence de la modification par la N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane sur les propriétés physico-chimiques de la bentonite. Ainsi ils ont remarqué que le caractère hydrophile indésirable de la surface de bentonite a été éliminé par l'introduction des groupes aminés, induisant la stabilité de sa dispersion dans l'eau.

En 2003 à l'Université de Strasbourg, G. Montes-H, J. Duplay, L. Martinez [49] ont étudié l'influence des cations de la couche intercalaire sur la sorption de l'eau, le rétrécissement et le gonflement de la bentonite. Le but était d'estimer les effets de la saturation de cations Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Na^+ et K^+ sur le rétrécissement et le gonflement de la bentonite MX80 (argile commerciale). Ainsi ils ont conclu que les propriétés de texture telles que la surface spécifique, la dimension des particules, la porosité, etc... peuvent être modifiées par la saturation en cations.

I.6. Méthodes d'analyse et caractérisation de l'argile

Les minéraux argileux peuvent être étudiés à différentes échelles avec des méthodes appropriées. L'agencement des particules argileuses s'étudie via la microscopie électronique à balayage (MEB); la morphologie des particules s'observe plutôt au microscope à transmission (MET). Le degré d'hydratation des assemblages argileux s'obtient par des analyses thermiques différentielles (ATD) ou thermo-gravimétriques (ATG). L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par spectroscopie infrarouge (IR), à l'échelle atomique par microscopie électronique (MEB). La composition minéralogique des assemblages argileux est déduite par la diffraction des rayons X (DRX).

I.6.1. Analyse chimique

La composition chimique de la bentonite peut être déterminée par la méthode classique d'analyse des silicates [50]. Elle consiste à obtenir l'élément à doser sous la forme d'un composé soluble que l'on précipite. Ce précipité doit être séparé de la solution mère, par filtration puis par lavage, séché ou calciné et enfin pesé. Connaissant la nature du précipité, on détermine le poids de l'élément recherché dans le précipité et dans l'échantillon initial.

Pour l'analyse des échantillons de la bentonite étudiée, les éléments à doser sont : Si, Al, Fe, Ca, Mg, K et Na. Ces éléments sont déterminés sous forme d'oxydes : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O et Na_2O .

En plus de ces analyses, on détermine aussi les teneurs en eau présentes dans les minéraux phylliteux et en CO_2 qui est à l'état de carbonate, souvent associé aux minéraux des argiles dans les roches sédimentaires.

I.6.2. Analyse thermique

L'analyse thermique consiste à noter en fonction du temps, la température d'un échantillon de matière, à étudier les échanges calorifiques manifestés lors d'un échauffement ou d'un refroidissement. Aussi tenir à des causes diverses, comme: le départ des constituants volatiles (déshydratation,...), réactions chimiques, réorganisation ou recristallisation, transformation polymorphique, fusion et les changements de phases [51]. Les autres procédés d'examen qui mettent en jeu les variations des propriétés physiques pendant que la température change, sont groupés sous l'appellation de méthodes thermiques c'est le cas de la thermogravimétrie, la dilatométrie, l'observation visuelle ou photométrique, l'enregistrement de la pression ou d'une autre propriété physique des gaz dégagés au cours de l'échauffement [52].

* Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le logiciel d'exploitation de l'appareil permet d'acquérir l'évolution de la masse (en %) et de la dérivée de la masse par rapport à la température, en fonction de la T° au sein du four. Le tracé de la dérivée de la perte de masse (en %) par rapport à la température permet de visualiser plus facilement le départ des masses organiques tout au long de la rampe de température appliquée à l'échantillon.

L'analyse des bentonites modifiées a mis en évidence, que les cations organiques se dégradent à deux températures différentes selon les interactions qu'ils développent avec la charge (liaison ionique ou liaison Van der Waals).

La quantité d'ions liés au feuillet, dont la capacité d'échange cationique spécifique, a été estimée à partir de l'aire du pic correspondant à la dégradation des ions liés sur la courbe de l'évolution de la dérivée de la masse par rapport à la température en fonction de la température.

L'aire totale du pic représente le pourcentage massique d'ions organiques liés ioniquement aux feuillets. A partir de la masse molaire de ces ions, il est possible de calculer la quantité d'ions liés aux feuillets en nombre de moles pour 100 g de bentonite modifiée.

I.6.3. Analyse spectroscopique

* Diffraction des rayons X (DRX)

Comme tout corps cristallisé, la bentonite peut être analysée par diffraction RX, car ces atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Un faisceau de RX est diffracté sur un plan cristallin selon la loi de Bragg.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

λ : Longueur d'onde de la source

d : Espacement entre 2 plans parallèles successifs du réseau cristallin

θ : Angle entre le faisceau incident et le réseau de plans

n : L'ordre de la diffraction (nombre entier)

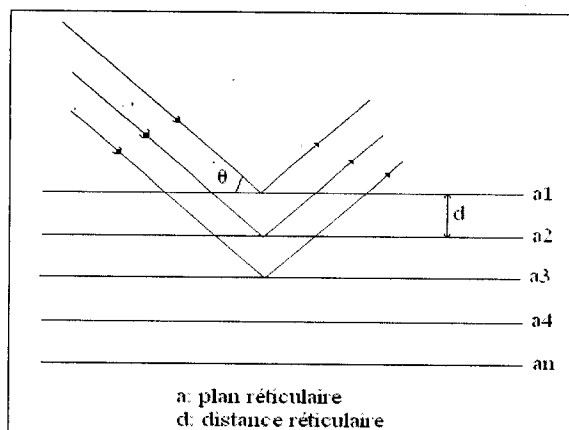


Figure 9. Principe de la diffraction des rayons X

Sur un diffractogramme, les pics correspondent aux différents rayons diffractés en fonction de l'incidence du faisceau de RX. L'identification du minéral est donnée par la position d'un certain nombre de pics caractéristiques, qui permettent de calculer la distance entre les plans de diffraction. La forme du pic renseigne sur l'état de cristallisation du minéral. Pour un mélange de plusieurs minéraux, la hauteur des pics est proportionnelle à leurs quantités; mais la plage du diffractogramme RX qui nous intéresse est celle correspondant aux distances interfolaires (distance de répétition d_{001} entre deux feuillets) comprises entre 0 et 10° (en 2θ).

La structure des bentonites modifiées peut être déterminée par diffraction des rayons X. En effet, si un microcomposite est formé, la structure périodique des feuillets est inchangée. Le diffractogramme est alors identique à celui de la charge de départ. Mais si une bentonite intercalée est formée, l'intercalation des chaînes de produits organiques augmente la distance interfolaire. On observe alors un déplacement du pic de diffraction vers les bas angles. Enfin, si la bentonite est exfoliée, la périodicité des feuillets est totalement perdue, ce qui se traduit par la disparition du pic de diffraction dans la zone de 0 à 10° .

La diffraction des rayons X est la technique de base pour l'étude des bentonites. Un décalage du pic de diffraction vers les bas angles caractérise une structure intercalée, un élargissement et une disparition progressive des pics de diffraction indiquent un processus d'exfoliation. Ceci permet une première approche qualitative de l'état de dispersion de la bentonite. Il est néanmoins possible de développer une analyse plus quantitative. Plusieurs informations peuvent, en effet, être tirées d'un diffractogramme RX:

- La position de pic : la loi de Bragg permet de calculer les distances entre deux plans cristallins.

- L'aire de pic : elle est proportionnelle au volume total occupé par les éléments diffractants dans l'échantillon. Néanmoins, une comparaison objective des aires reste difficile, notamment du fait de la variation de puissance du faisceau incident au cours du temps.

- La largeur du pic : elle donne des informations sur la dimension du domaine cohérent de diffraction. Un cristal de grande taille donne des raies de diffraction très fines et leurs maximales correspondent exactement à la distance cristalline mesurée. Lorsque la taille des grains diffractants est largement inférieure au micron, on observe un relâchement des conditions de diffraction qui se traduit par un élargissement des raies. Ainsi, un élargissement des raies correspond à une diminution de la taille du domaine diffractant. Cette taille moyenne peut être calculée, à partir de la largeur à mi-hauteur des pics, grâce à la loi de Scherrer :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad (2)$$

Avec t : Dimension moyenne du domaine cohérent de diffraction (Å)

λ : Longueur d'onde du rayon incident (1,5406 pour la raie $K\alpha$ du Cu)

θ : Angle de diffraction du pic (en rad)

ε : Largeur à mi-hauteur du pic (exprimée en rad)

L'élargissement des pics de diffraction n'est pas uniquement lié à la taille du domaine de diffraction. Il a également une origine technique, liée à l'ouverture instrumentale du faisceau ε_0 . Ce paramètre peut être diminué en optimisant la focalisation du faisceau, mais il est toujours présent. Dans notre cas, ε_0 a une valeur de 0.15° (2θ). En tenant compte de ce paramètre, la loi de Scherrer devient :

$$t = \frac{\lambda}{(\varepsilon - \varepsilon_0) \cos \theta} \quad (3)$$

La largeur des pics de diffraction nous permet donc d'avoir une estimation de la dimension du domaine diffractant, qui est assimilée, dans notre cas, à celle des empilements de la bentonite. A partir de cette taille, et des distances interfoliaires, il est possible de calculer le nombre moyen de feuillets de bentonite par paquets et d'avoir ainsi une idée sur l'état de dispersion des charges des produits organiques dans la structure de la bentonite.

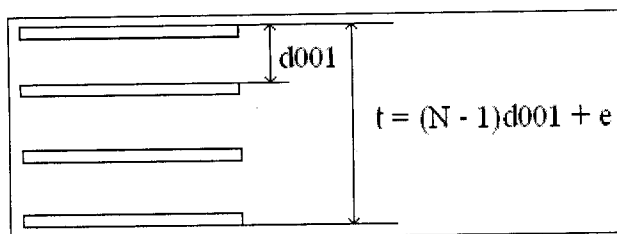


Figure 10. Taille d'une particule primaire de bentonite

D'après cette figure, la taille d'une particule de bentonite est donnée par la formule suivante :

$$t = (N - 1)d_{001} + e \quad (4)$$

Avec :

d_{001} : Distance interfoliaire calculée à partir du pic de diffraction,

N : Nombre moyen de feuillets de bentonite par particule primaire,

e : Epaisseur d'un feuillet de bentonite

Cette équation nous permet donc de calculer le nombre moyen de feuillets de bentonite par particule primaire N , et d'estimer le niveau d'exfoliation de la charge dans la bentonite.

* La résonance magnétique nucléaire du solide et du liquide

La RMN est une technique extrêmement riche et puissante. Ses développements ont été récompensés par quatre prix Nobel en physique, chimie et médecine dont les derniers en 2002 et 2003. Son principe repose sur l'étude, sous champ magnétique intense, de la réponse des noyaux de certains atomes sollicités par un champ électromagnétique radio-fréquence. C'est ce phénomène même qui permet à la RMN de sonder la matière à l'échelle nanométrique et d'extraire des informations structurales sur les matériaux étudiés. Enfin, c'est aussi ce principe qui est appliqué en Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).

D'un point de vue expérimentale, la RMN s'applique aussi bien aux échantillons en phase liquide que solide. En phase liquide, on trouve des applications de recherche pure, principalement en chimie organique, comme des applications industrielles.

La RMN de l'état solide est une technique moins diffusée que la RMN de l'état liquide. Elle reste cependant indispensable à l'étude des molécules insolubles et matériaux solides.

* La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

-Principe

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle concerne essentiellement les espèces moléculaires pour laquelle la différence énergétique est entre l'état de rotation et de vibration, qui est relativement faible. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir avec la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements.

Les vibrations peuvent être classées en deux catégories: les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation angulaire où l'on distingue quatre types: le cisaillement, la rotation, le balancement et la torsion.

Le spectre d'absorption se présente sous forme d'un graphique donnant la transmission T en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en μm ou du nombre d'onde $1/\lambda$, noté ν exprimé en cm^{-1} . La transmission est fréquemment exprimée en pourcentage; elle est donnée par le rapport: $T = I/I_0$. Elle est liée à l'absorbance A (densité optique) par la relation suivante:

$$A = \log (1/T) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (5)$$

I_0 : Intensité de la radiation incidente

I : Intensité de la radiation après absorption

ϵ : Coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire)

l : Longueur du trajet optique à travers le milieu absorbant, exprimé en cm.

C : Concentration de la substance analysée en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

La spectrophotométrie infrarouge présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux. Dans le cas des montmorillonites, les vibrations les plus caractéristiques sont celles des liaisons Si-O, Si-O- M^{VI} ($M^{VI} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{et Fe}$ en position octaédrique), M^{VI} -OH et O-H [12]. L'énergie absorbée est reportée en fonction de la fréquence du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. Par exemple pour le groupement OH, la position de la bande d'absorption va dépendre du type de feuillet (di- ou tri-octaédrique), de la nature des cations dans le site octaédrique et du taux d'occupation.

- Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse

Liaisons O-H

Le spectre de la bentonite brute présente deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3200-3800 et 1600-1700 cm^{-1} . 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.

La bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec des pics intenses à 3620-3640 cm^{-1} et à 3400 cm^{-1} , est très caractéristique des montmorillonites. Entre 3620-3640 cm^{-1} , le pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O-H de la couche octaédrique coordonnée soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3640 cm^{-1}), soit à deux atomes d'aluminium (3620 cm^{-1}). Dans le cas de notre échantillon, ce pic apparaît plutôt aux environs de 3626 cm^{-1} et révèle ainsi la présence du magnésium dans la structure des bentonites analysées. Les pics à 2901 et 2988 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau.

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 1027,4 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 (Al^{3+}) 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} [1].

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

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.

- Bandes d'absorption caractéristique 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 1394 cm^{-1} caractérisant la calcite (CaCO_3).

I.7. Comportement des montmorillonites organophiles en milieu organique

Les premiers travaux menés sur le mécanisme de comportement des montmorillonites organophiles en milieu organique ont été effectués par Slabaugh [53]. Il propose un mécanisme de gonflement en deux étapes. La première étape consiste en un recouvrement des surfaces extérieures et interfoliaires de la montmorillonite qui ne serait pas déjà recouverte par les ions organiques. Les solvants polaires comme l'eau permettent de remplir ce rôle grâce aux interactions spécifiques (liaisons hydrogènes) qu'ils peuvent développer avec la surface de la montmorillonite. Cette étape permet d'augmenter la densité de remplissage des galeries interfoliaires, mais ne permet pas d'augmenter la distance interfoliaire de façon importante. La deuxième étape consiste en la solvatisation des chaînes carbonées des cations organiques ; cette étape ne se produit pas avec l'eau, mais elle est facilitée par l'utilisation des solvants apolaires. Elle conduit à une réorganisation des chaînes carbonées dans les galeries, qui s'orientent perpendiculairement au plan du feuillet, augmentant la distance interfoliaire.

D'après V.N Moraru et T.R Jones, le gonflement des montmorillonites organophiles en milieu organique est fortement dépendant des interactions entre le solvant et les chaînes organiques des ions modifiants. Le caractère polaire du solvant organique, l'affinité qu'il est susceptible de développer avec les chaînes alkyles et la densité de matière dans les galeries de la montmorillonite organophile sont les paramètres clés du gonflement [54, 55].

II- COLORANTS

II.1. Présentation

Les colorants, composés chimiques, naturels ou synthétiques, en général organiques, ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les

verniss, les produits alimentaires...etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation.

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

Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes NH_2 , OH , COOH et SO_3H . Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants. L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur. Finalement, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes [56].

Le colorant est toujours dissout ou dispersé dans des milieux extérieurs à la fibre, en présence d'eau dans des bains soigneusement contrôlés. La teinture semble alors s'opérer en deux temps sur la fibre. Deux cas peuvent alors se présenter :

- Si le colorant possède une grande affinité pour la macromolécule textile ; il a tendance à rester à sa surface ; c'est une réaction chimique.
- Si la fibre se gonfle dans l'eau, il se forme des canaux dans lesquels progressent les molécules de colorants, à condition qu'elles ne soient pas trop grosses. Les interactions qui se produisent entre le colorant ainsi emprisonné et la fibre sont de même nature que celles qui assurent la cohésion entre les molécules de textiles : liaisons hydrogènes, force de Van Der Waals, attractions électrostatiques.

II.2. Les colorants dans l'industrie textile

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules ; et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elle comporte, ils sont classés du point de vue technologique en deux grandes familles [57] :

- Les colorants solubles dans l'eau
- Les colorants insolubles dans l'eau

II.2.1. Les colorants solubles dans l'eau

- Les colorants acides

Ce sont des composés dont la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (surtout $-\text{SO}_3\text{H}$ et $-\text{COOH}$). La fonction acide joue un rôle d'élément stabilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorants au sein du solvant. Comme élément représentatif de cette famille, on peut citer le rouge Congo.

- Les colorants substantifs

C'est une classe de colorants anioniques à grosses molécules qui contiennent également des groupes sulfonés ou carboxyliques, mais qui ont la propriété de teindre les fibres cellulosiques en milieu neutre ou même alcalin. Cette facilité de teindre s'accompagne d'un manque de solidité, que l'on améliore par un traitement spécifique.

- Les colorants basiques

Le groupe actif est basique. Il s'agit par exemple d'un groupe amine (NH_2), salifié par un acide pour donner des sulfates ou un oxalate soluble dans l'eau. En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge positive d'où le nom de «colorant cationique» qui est donnée à cette classe. Du fait de la fixation insuffisante de ces colorants; on a été conduit à créer d'autres colorants appartenant à ce même groupe contenant tous une fonction azotée, mais présentant des structures différentes. Comme exemple nous citerons le bleu de Capri.

- Les colorants réactifs

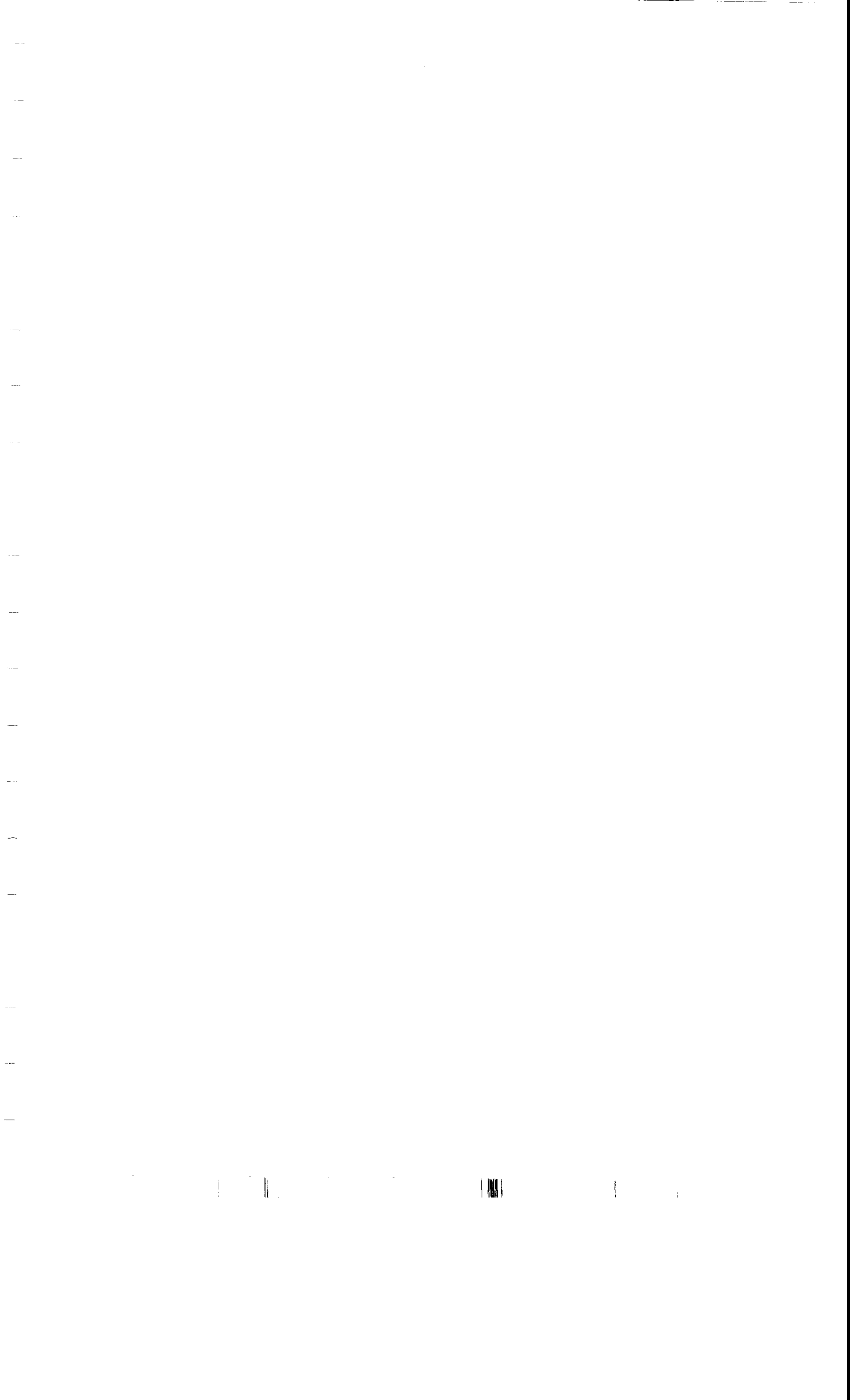
Ils contiennent des groupes actifs susceptibles de réagir avec les groupes hydroxydes (OH) de la cellulose. Ceci conduit à la formation de liaison de type éther ($\text{R-O-R}'$) ou ester. De telles liaisons sont particulièrement solides dans des conditions de lavage. Les colorants réactifs sont des colorants de création récente.

II.2.2. Les colorants insolubles dans l'eau

Ces colorants ont été créés après la difficulté rencontrée avec la teinture des acétates de cellulose. En effet, la molécule d'acétate présente une très faible accessibilité aux substances étrangères, car les groupes actifs de la cellulose sont bloqués par des groupes acétyles, elle est par ailleurs assez hydrophobe.

- Les colorants dispersés

Ils conviennent pour la teinture des fibres peu polaires, c'est-à-dire des fibres dont les groupes fonctionnels ne sont pas hydrosolubles. Ils sont caractérisés par une certaine lenteur



dans la montée des teintures, ce qui oblige à opérer à haute température et même sous pression.

- Les colorants azoïques insolubles

Ils sont créés au sein même de la fibre. Le premier temps du traitement consiste en une diazotation, exemple: l'aniline traitée par NaNO_2 en milieu chlorhydrique.

- Les colorants d'oxydations

L'exemple type de ces colorants est le noir d'aniline. Il est préparé par oxydation d'un sel d'aniline. Les formules chimiques de ce colorant sont assez complexes. La technique d'oxydation fournit également des colorants à partir d'autres amines aromatiques.

- Les colorants pigmentaires

Ce sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels. A la différence des produits précédents, ils ne sont pas adsorbés sur les fibres mais en quelques sortes appliqués sur leurs surfaces. La liaison pigment-fibre est réalisée à l'aide d'un liant approprié, par exemple une résine synthétique.

II.3. Méthode d'analyse du colorant : UV - Visible

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

- La loi de Beer -Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur I (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est en fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu. Cette loi permet de définir deux grandeurs:

la transmittance T ; exprimée en % : $T = I / I_0 = e^{-\epsilon I C}$ (6)

l'absorbance A : $A = \text{Log } I_0 / I$

Avec :

I : Intensité du faisceau

I : Intensité du faisceau sortant de la solution

ξ : Coefficient d'extinction molaire

l : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm)

C : Concentration de la solution à analyser (mol/l)

Remarque :

Pour que la loi de Beer –Lambert soit valable, il faut que :

- la lumière soit monochromique
- le milieu soit limpide pour éviter le phénomène de diffusion (Homogénéité du milieu)
- le pH du milieu soit constant
- le milieu ne soit pas trop concentré ($[C] < 10^{-2}$ mol/l)

L'absorbance déterminée par spectrophotométrie, varie avec la longueur d'onde de la lumière: elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale et la fluctuation minimale. L'absorbance est la grandeur la plus utilisée ; elle est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer –Lambert n'existe que dans un certain domaine appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage $A = f(C)$.

Appareillage

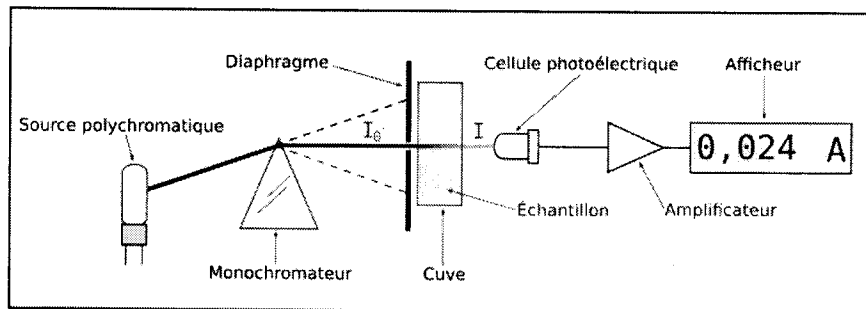


Figure 11. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau

II.4. Problème des colorants dans l'industrie textile

II.4.1 Principe

Les problèmes des colorants dans l'industrie textile sont liés à leurs utilisations. En effet, les colorants sont synthétisés suivant la nature des textiles, autrement dit ce sont les propriétés de chaque type de fibre qui impliquent l'utilisation de telle ou telle famille de colorants. Les colorants sont synthétisés suivant les exigences d'une parfaite teinture sans se soucier beaucoup de ce qu'il peut engendrer comme conséquences une fois rejetée dans la nature. Ainsi une bonne partie de colorants sort avec les eaux de lavage. La complexité des processus

de teinture, la multitude de procédés et les différentes phases de chaque technique, rendent l'élimination des colorants par les méthodes classiques moins efficace. En plus du problème lié à l'utilisation de grandes quantités d'eau, il est facile de se rendre compte qu'il s'agit là d'un problème au niveau de la station d'épuration quant à leur élimination.

II.4.2. Impact des colorants sur l'eau et l'environnement

Depuis la deuxième moitié du XIX siècle, les chercheurs sont arrivés à synthétiser plusieurs colorants correspondant à la teinte des fibres connues depuis cette époque. Par ailleurs, les toxicologues se sont penchés sur les effets physiologiques et toxiques de ces colorants.

Les travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé que certains colorants sont toxiques [58], c'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics ont interdit l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. L'accumulation du colorant sur certains sites de l'organisme provoque des cancers. Les amines aromatiques dérivant des hydrocarbures, servant à la fabrication des colorants employés dans l'industrie textile sont cancérigènes; ces composés jouent un rôle important dans l'apparition de maladies professionnelles tel que le cancer de la vessie.

Les eaux résiduaires sortant de l'atelier de teinture sont généralement chargées avec les colorants soit en couleur, soit en matière organique. Il est important de souligner ici l'inexistence d'aucune norme nationale connue pour les rejets des colorants dans l'environnement. L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques et industriels. La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques [59] avec des effets conséquents sur la survie de la faune. Elle réduit la transmission de la lumière ce qui limite la croissance des plantes aquatiques.

II.4.3. Propriétés d'élimination des colorants

L'élimination des colorants résiduaires se base sur l'utilisation de la méthode classique du traitement qui comporte deux parties [60]: l'une physico-chimique et l'autre biologique. La partie physico-chimique passe par deux étapes: une pré-floculation caractérisée par l'ajout de la chaux et du sulfate ferreux qui précède la floculation proprement dite. Celle-ci présente la deuxième étape. Elle est réalisée à l'aide des boues activées en excès provenant de la partie biologique. Dans ce cas ces boues mélangées dans l'eau forment avec les flocons déjà existants des boues que l'on peut facilement décanter [60]. Dans la partie biologique, l'eau est mise en contact avec les boues activées sous une aération suffisante pour subir la dégradation biologique à l'aide des micros-organismes. Le problème de ce type de traitement

est varié ; il y'a les problèmes de l'élimination elle-même qui n'atteint pas souvent la totalité de la quantité des colorants dans les eaux ; Il y'a aussi ceux liés à la technique d'élimination et surtout l'utilisation des boues activées dans la décantation. Cela peut engendrer le risque de la contamination bactérienne par les boues non stabilisées. Le problème essentiel qui nous intéresse dans cette partie et que nous avons essayé de régler, c'est l'impossible élimination totale des colorants en utilisant seulement les agents de floculation : la chaux et le sulfate ferreux.

III-COLORANT POUR MORDANT

III.1. Présentation

Pour réaliser une teinture, le colorant doit pouvoir se fixer sur la fibre et y être solidement retenu pour résister au lavage. Cette fixation fait intervenir des interactions fibre-colorant allant jusqu'à la formation de véritables liaisons chimiques. Pour accrocher un colorant ayant peu d'affinité avec la fibre, on a recours au mordantage.

Les colorants à mordant constituent la majeure partie des colorants naturels. Ils nécessitent le mordantage, opération préliminaire. Le mordant est une substance chimique qui augmente la porosité des fibres textiles et leur capacité d'absorption des couleurs. On trouve des mordants au chrome, aux sels de cuivre, à l'étain, au sulfate de fer...etc. Ce sont également des colorants acides, mais cette fois pour obtenir une coloration stable, il faut opérer en présence d'un hydroxyde métallique, par exemple l'alumine hydratée qui joue le rôle d'agent intermédiaire, en établissant une liaison avec la fibre textile. Le traitement du support par l'hydroxyde métallique est appelé « mordantage » d'où le nom de ces colorants. On peut citer comme exemple l'alizarine. C'est un composé contenant des groupes phénoliques (ϕ -OH) assez acides susceptibles de réagir avec le sel métallique.

III.2. Colorants aux chromes

III.2.1. Propriétés

Du fait de leur bonne propriété d'unisson et de leur très bonne solidité au mouillé après chromage, les colorants au chrome s'utilisent principalement pour obtenir des nuances foncées (verts, bleus et noirs) à un coût modéré. Leur utilisation présente malgré tout des inconvénients : des temps de teinture longs, des difficultés de nuance, des risques de détérioration chimique de la fibre pendant le chromage et le rejet potentiel de chrome dans les eaux usées.

III.2.2. Caractéristiques chimiques et conditions générales d'application

Le « Colour Index » classe ces colorants comme colorants à mordant, mais le chrome étant pratiquement devenu le mordant universel, cette classe est communément appelée classe des colorants au chrome.

D'un point de vue chimique, on peut les considérer comme des colorants acides contenant des groupes fonctionnels capables de former des complexes métallifères avec le chrome. Ils ne contiennent pas de chrome dans leur molécule. Le chrome est en fait ajouté sous forme de bichromate, ou sel de chrome pour permettre la fixation de la teinture. L'interaction avec la fibre s'établit par liaison ionique entre les groupes anioniques du colorant et les cations d'ammonium disponibles sur la fibre. En outre, le chrome agit comme liaison entre le colorant et la fibre. Cela donne une liaison très forte qui se traduit par une excellente solidité. La figure 12 montre les liaisons ioniques et liaisons de coordination dans le cas de la laine.

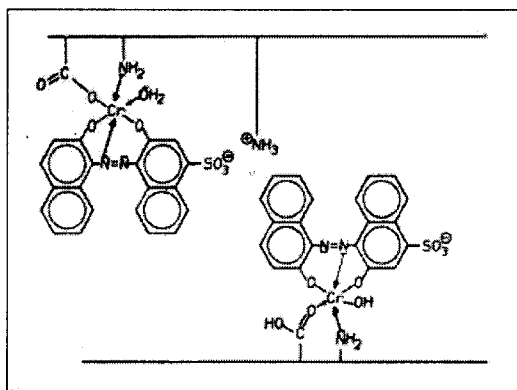


Figure 12. Présentation des liaisons ioniques et de coordination possible entre la laine et les colorants au chrome.

III.3. Les colorants métallifères

Dans ce cas l'élément métallique est inclus dans la molécule de colorant qui est par lui-même un complexe. Par rapport aux colorants pour mordants, la teinture se trouve donc simplifiée, puisque l'une des phases des opérations a été réalisée au cours de la fabrication du colorant. La structure de colorant métallifère présente un atome de métal central. De telles configurations existent d'ailleurs dans les substances naturelles ; par exemple dans l'hémoglobine du sang.

III.3.1. Applicabilité

Les colorants métallifères (également appelées pré-métallisés) ont une grande affinité pour les fibres protéiniques, et pour les fibres polyamides.

III.3.2. Caractéristiques chimiques et conditions générales d'application

Les colorants métallifères se divisent globalement en deux classes : les complexes métallifères 1:1, dans lesquels une molécule de colorant est associée à un atome de métal, et les complexes métallifères 1:2, dans lesquels un atome de métal est associé à deux molécules de colorant. La molécule de colorant est généralement une structure monoazoïque contenant des groupes supplémentaires tels qu'hydroxyle, carboxyle ou groupes aminés qui ont la capacité de former des complexes forts avec des ions métalliques, généralement de chrome, cobalt, nickel et cuivre.

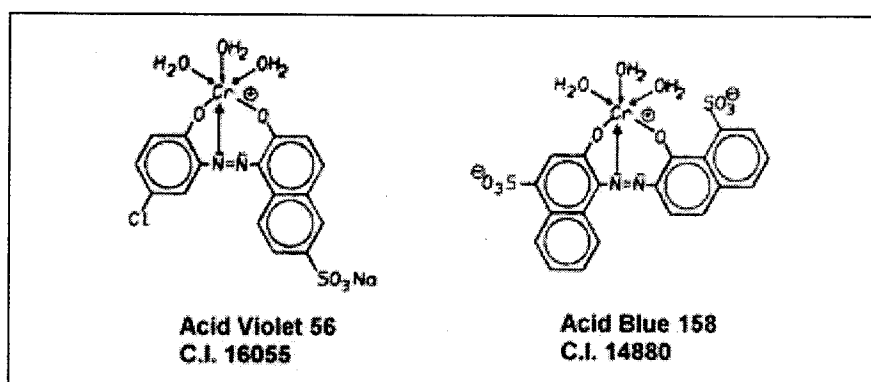


Figure 13. Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères 1:1

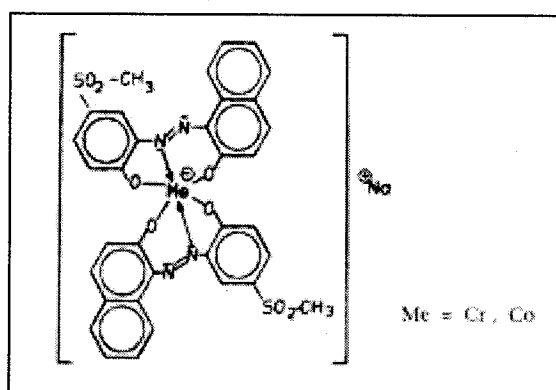


Figure 14. Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères 1:2

III.3.3. Propriétés

Les colorants métallifères ne s'appliquent pas de la même manière. Ils se rattachent à plusieurs classes de colorants; c'est à dire qu'on peut les trouver par exemple, parmi les colorants acides, directs et réactifs. Dans le procédé de teinture, les colorants à complexes métallifères sont appliqués dans les conditions de pH imposées par la classe du colorant

utilisé et le type de fibre (laine, polyamide, etc.). Les niveaux de pH pour la laine vont de très acide (1,8 à 4 pour les colorants à complexes métallifères 1:1) à modérément acide/neutre (4 à 7 pour les colorants à complexes métallifères 1:2). Pour les fibres de polyamide, des conditions de pH plus élevé sont de plus en plus courantes.

- Les colorants à complexes métallifères 1:1 présentent d'excellentes caractéristiques de teinture d'unisson et de pénétration, et possèdent la capacité de couvrir les irrégularités du support. Ils ont de bonnes propriétés de solidité à la lumière et au lavage même pour les nuances foncées. Ils sont particulièrement adaptés pour la teinture de fils et de pièces de laine carbonisée.

- Les colorants à complexes métallifères 1:2 s'utilisent à la fois pour la laine et le polyamide. Ils forment le groupe le plus important dans cette classe, qui lui-même peut être divisé en deux sous-groupes :

- Les complexes 1:2 faiblement polaires, solubilisés par l'anion inhérent au complexe, ou contenant des substituants non-ioniques et hydrophiles tels que méthylsulfone (SO_2CH_3). Ces colorants possèdent une excellente solidité à la lumière et au frottement humide, et d'excellentes propriétés de pénétration des fibres.

- Les complexes 1:2 fortement polaires, solubilisés par un ou plusieurs résidus d'acide sulfonique ou carboxylique, ces colorants possèdent un pouvoir d'unisson plus faible que les colorants faiblement polaires mentionnés ci-dessus, mais des propriétés de solidité au mouillé supérieures, et ils conviennent généralement pour les applications où on utilise des colorants à mordant. Ce second groupe se prête également mieux à la teinture des fibres de polyamide.

III.4. Impact des colorants pour mordant sur l'eau et l'environnement

Certains déchets industriels et les rejets non-traités des teintures ont une haute teneur en métaux lourds et en colorants. La nature peut certes éliminer les métaux lourds rejetés dans le milieu naturel durant les procédés de fabrication, mais leur décomposition peut être longue et laisser des traces hautement toxiques. Des traitements chimiques spéciaux sont nécessaires. Ceux-ci sont coûteux, souvent dangereux à manipuler et restent donc difficiles à éliminer. La contamination de la surface est habituellement un mélange de contaminants organiques et inorganiques. En particulier, la combinaison du métal et des contaminants organiques sont rangés les cinquièmes parmi les 51 paires de composés à trouver en sols, d'où les métaux de transition aux concentrations élevées peuvent être toxiques pour salir des micro-organismes et pour empêcher des taux de biodégradation.

La décharge contient généralement des métaux lourds en présence de substances organiques. Pour cette raison, il est très important de connaître le comportement des métaux lourds en présence de ligands organiques envers leurs adsorptions sur les bentonites sodique et modifiée, puisqu'ils peuvent enlever les métaux de la solution par l'échange ionique dans la couche intercalaire et l'adsorption de la matière organique sur des emplacements du bord des minerais d'argile (groupes aluminol et silanol) [32, 41, 80].

III.5. Etudes concernant l'adsorption des complexes par la bentonite

- Dans le domaine de la catalyse, R.Margalef [82] a étudié un nouveau système pour l'hydrogénation des imines par les complexes de transition en rendant le système catalytique de l'homogène à l'hétérogène, cela par la montmorillonite, par échange cationique. Le complexe de transition s'insère dans la montmorillonite et devient immobilisé. Ce modèle a trouvé un grand avantage : une activité élevée, une conversion de 97%, économique puisque c'est hétérogène donc récupérable et réutilisable.
- B.Tabak [83] a trouvé que la pénétration du ligand de phénanthroline dans l'espace de la couche intercalaire du Cu-bentonite a comme conséquence la formation du composé $\text{Cu}(\text{Ph})_3$ -bentonite par changement de la couleur qui est due à la présence des espèces dimères de ligands immobilisées par cation, qui sont thermiquement stables jusqu'à 315 °C, ainsi que l'expansion de l'espacement basique d_{001} du Cu-Bent de 14,24 Å à 17,7 Å.
- L'objectif de Ji-Young Yoo [84] est d'étudier la concurrence de sorption entre les métaux lourds (Pd, Cd) et les contaminants organiques (phénol) dans les bentonites sodique et modifiée avec le sel d'ammonium, puis d'étudier également les effets de ces métaux lourds sur la biodégradation de ce contaminant organique, quand ils coexistent avec les organo-bentonites. Ils ont déduit à partir de leurs résultats que les organobentonites pourraient être employés comme milieu réactif pour l'immobilisation et la dégradation des contaminants organiques en présence de métaux lourds, due à l'adsorption non compétitive de la bentonite de ces deux polluants.
- Crocker et Herold ont noté que des complexes de Pd(II) pourraient également être immobilisés en montmorillonite de sodium par l'intermédiaire d'un procédé d'échange ionique [85].
- D.Robert, C.Guayand et L.Chakrabarti [86] ont étudié la stabilité d'un complexe cuivrique avec différents solides poreux dont la bentonite. Ils ont trouvé que la stabilité dépend à la fois de la nature et de la concentration des ligands et de la constante de stabilité du complexe métallique avec un rapport de libération du métal par rapport aux sites complexants qui

diminue dans l'ordre EDTA > acide humique > acide tannique, et que la libération des métaux à partir des solides décroît dans l'ordre bentonite > MnO₂ > acide humique.

- M.Boufati, H.Ait amar et W.R. Wihinnie [87] ont étudié la sorption de la bentonite sodique, modifiée avec des complexes métalliques pour la sorption du phénol, 2- dichloro- phénol et le 2, 4, 6, trichloro-phénol. Ils ont observé une différence d'adsorption pour ces différents contaminants; ils ont attribué cette différence à la dépendance de la quantité adsorbée avec le mécanisme donneur accepteur d'électron entre l'argile modifiée et le contaminant organique.

IV. L'ADSORPTION

IV.1. Introduction

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases, à l'origine des forces d'attraction intermoléculaires, et de l'intensité variée, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbât.

Tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction dont la force dépend entre autre de la taille des pores, de leurs géométries, du nombre et de la nature des sites actifs présents à leurs surfaces; peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités : par adsorption, qui est un phénomène de surface, ou par absorption qui est un phénomène de volume. Tous les solides agissants comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale; ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants: argile, charbon actif, gel de silice, alumine et tamis moléculaire.

IV.2.Types d'adsorption

IV.2.1.Physisorption

C'est une adsorption de type physique qui se produit lorsque les forces de liaisons qui fixent l'adsorbât dans une mono couche ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant, sont du même ordre que : les forces de dispersion (Van Der Waals, London), les forces polaires résultant de la présence de champ électrique, et les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyles ou amines. L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée va dépendre de

l'adéquation entre les propriétés des deux entités (polaire-polaire, non polaire-non polaire), de la masse molaire et de la forme de la molécule.

IV.2.2. Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique qui résulte des forces de liaisons de nature chimique nettement supérieures aux forces de Van Der Waals ; avec mise en commun ou transfert d'électrons. Ainsi il y'a une liaison chimique en surface entre l'adsorbât et l'adsorbant. D'où la réactivité des forces de chimisorption est celle mise en jeu dans les processus catalytiques, à la différence que les composés formés par adsorption sont stables aux températures mises en jeu.

IV.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption dépend de l'interaction adsorbant-adsorbât et de la condition du système. Deux éléments essentiels d'évaluation pour une unité d'opération de processus sont : le mécanisme, et le taux de rétention dont il détermine le temps de séjour exigé pour accomplir la réaction d'adsorption.

Pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbât, on détermine la capacité de fixation q_t en fonction du temps, qui peut être énumérée à partir de l'analyse cinétique. L'équilibre de fixation est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant - adsorbât. La constante de vitesse est déduite à partir des modèles mathématiques.

* Pour une adsorption de premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption K_V est donnée par la relation suivante ;

$$\text{Log}(q_e - q_t)/q_e = - K_V \cdot t / 2,3 \quad (7)$$

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

$$t/q_t = 1/2 \cdot K' \cdot q_e^2 + t/q_e \quad (8)$$

Avec:

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

q_t : Quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant au temps (mg/g)

t : Temps de contact (mn)

K_V : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (mn^{-1})

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

*** Par l'équation cinétique de Lagergreen**

Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants.

De nombreuses tentatives ont été faites pour formuler une expression générale dérivant de la cinétique d'adsorption des surfaces solides pour le système d'adsorption liquide-solide. L'équation cinétique de Lagergren a pu être la première à décrire l'adsorption des systèmes liquide-solide basés sur la capacité du solide [61]. Afin de distinguer l'équation cinétique basée sur la capacité de sorption du solide en fonction de la concentration de la solution, l'équation de Lagergren du taux de pseudo-premier ordre pour le système d'adsorption est décrite par la formule suivante [64] :

$$dx/dt = K(X-x) \quad (9)$$

X, x : capacités d'adsorption à l'équilibre et au temps t respectivement (mg/g)

K : constante de vitesse du pseudo -premier ordre d'adsorption (mn⁻¹)

En intégrant la formule précédente à des conditions limites t: 0 → t et x: 0 → x, on obtient la formule suivante;

$$\ln(X/X-x) = Kt \text{ soit } x = X(1 - e^{-Kt}) \quad (10)$$

Après réarrangement en forme linéaire on obtient ;

$$\begin{aligned} \log(X-x) &= \log(X) - (K/2,303) t, \\ \text{soit } \log(q_e - q_t) &= \log q_e - (k/2,303) t \end{aligned} \quad (11)$$

IV.4. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours suivi par un processus thermique [62] 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 :

$$\ln Kc = \Delta S / R - \Delta H/RT \quad (12)$$

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

Kc : Constante d'équilibre

ΔH : L'enthalpie (cal/mole)

ΔS : L'entropie (cal/mole/K)

T : Température absolue (K)

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbât

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât

IV.5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La modélisation simplifiée du phénomène d'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre d'adsorbants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt ainsi aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir caractérisant la formation d'une mono couche permettant de déterminer la capacité maximale d'adsorption [63].

IV.5.1. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich [64] est basé sur une équation empirique correspondant à une adsorption en mono couche à la surface suivant une loi parabolique. Cette relation n'est valable que pour des concentrations qui ne sont pas trop élevées. Elle est de la forme suivante :

$$q_e = K C_e^n \quad (13)$$

Avec :

q_e : Quantité de l'adsorbât adsorbée par l'adsorbant à l'équilibre,

C_e : Concentration de l'adsorbât dans la solution à l'équilibre,

K, n : Paramètres de Freundlich, constantes positives dépendant de la nature de système adsorbant-adsorbât et de la température.

Cette équation peut être linéarisée de la façon suivante:

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e \quad (14)$$

Si cette équation est vérifiée avec les données d'équilibre d'adsorption, nous devons obtenir une droite dans le système de coordonnées $\ln q_e = f(\ln C_e)$. La pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement n et K , K représente la constante de Freundlich indiquant la capacité de l'adsorption ; et n est une mesure de la déviation de linéarité de l'adsorption. Si n est égale à l'unité, l'adsorption est linéaire, et si une valeur pour n est au-dessous de l'unité, ceci implique que cette adsorption suit un processus chimique; mais si une valeur pour n est au-dessus de l'unité, l'adsorption est favorable, et le processus sera physique [67].

IV.5.2. Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé [66] sur les hypothèses suivantes - l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée), chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées). L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante:

$$q_e = q_m \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (15)$$

Avec :

q_e : Quantité de l'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration en adsorbât dans la solution à l'équilibre (mg/l)

q_m : Capacité d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendante de la température et des conditions expérimentales. Cette équation peut être linéarisée sous la forme :

$$C_e / q_e = 1/b \cdot q_m + C_e / q_m \quad (16)$$

Si l'équation de Langmuir est valable pour décrire les résultats expérimentaux, elle doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées : $C_e / q_e = f(C_e)$, ce qui nous permettra d'accéder aux constantes q_m et b .

V. CHIMIE DU PHOSPHORE

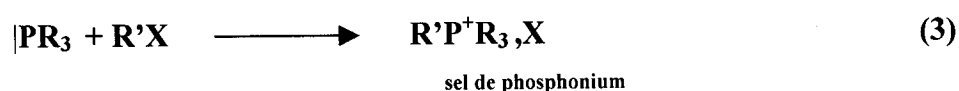
Le phosphore est un élément chimique non métallique, réactif, de symbole P et de numéro atomique 15. La plupart des composés du phosphore sont trivalents ou pentavalents. Le phosphore se combine facilement avec l'oxygène pour former des oxydes. Les plus importants sont l'oxyde de phosphore (III) (P_2O_3) et l'oxyde de phosphore (V) (P_2O_5). L'oxyde de phosphore, solide blanc cristallin, est utilisé comme agent réducteur, réagit avec l'eau pour former de l'acide phosphorique et s'utilise comme agent de séchage [55].

Le phosphore forme des hydrures avec l'hydrogène, dont le plus important est PH_3 . Tous les halogènes se combinent spontanément avec le phosphore pour former des halogénures, utilisés dans la préparation des acides halogénés et de certains composés organiques. L'acide phosphorique et ses sels sont appelés phosphates [67].

V.1. Sel quaternaire de phosphonium

V.1.1. Principe

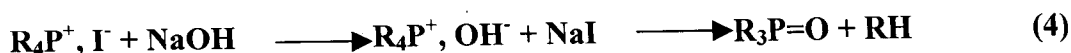
Les sels de phosphonium sont des composés importants dans la synthèse organique ; ils sont connus par leur stabilité thermique c'est-à-dire leur stabilité cristalline [68]. Ils sont employés comme précurseur du réactif de Wittig. Ils sont aussi utilisés fréquemment comme catalyseurs de transfert de phase pour les réactions effectuées en milieu biphasique liquide-liquide comme étant réactif ou en tant que liquide ionique. Ils ont été employés aussi comme agents de flottation et inhibiteurs de corrosion. Ils sont préparés généralement par la quaternisation d'une phosphine avec de l'halogénure organique impliquant une réaction SN_2 dans laquelle le phosphore déplace l'halogène de l'halogénure d'alkyl, ainsi le précipité blanc résultant est le sel de phosphonium. La charge positive sur l'atome phosphore de ce sel attire les nuages électroniques des liaisons C-H du groupe alkyl rendant les hydrogènes voisins plus acides dont le pK_a est approximativement de 15 [67].



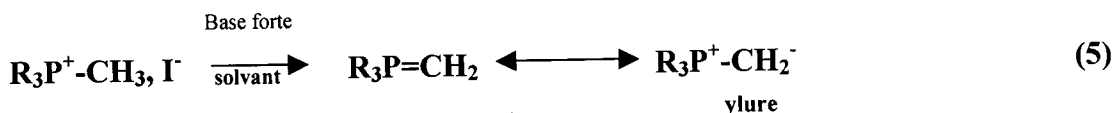
sel de phosphonium

V.1.2. Les réactions des sels de phosphonium

* Les sels quaternaires de phosphonium dont l'atome de phosphore chargé positivement peuvent subir un éventail de réactions, sont dues à la possibilité de participation des orbitales d. Leur emploi dans des milieux fortement basiques peut être cependant limité par leur décomposition en oxyde de phosphine et hydrocarbure [67].



* Les bases fortes réagissent avec les sels de phosphonium pour donner des ylures (et alkylidène phosphoranes) stabilisés par conjugaison (*Réaction de Wittig*),



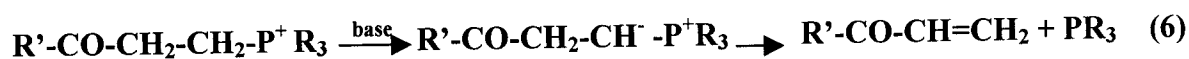
Les ylures de phosphonium peuvent être classés sommairement en trois catégories:

- ylures non stabilisés: substituants alkyles ou O-alkyles, hydrogène (base forte nécessaire pour former ces ylures)

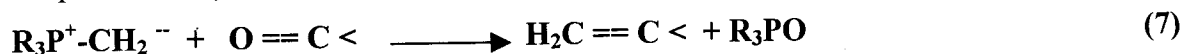
- ylures stabilisés : substituants électroattracteurs tels que COR, CO₂R, CN, CHO, ... (alcooolates et NaOH sont suffisants pour former ces ylures).

- ylures de réactivité modérée ou métastable : substituants vinyle, aryle, alcynyle et halogène

L'ylure formé peut subir spontanément une réaction d'élimination, si le carbanion intermédiaire est suffisamment stabilisé:

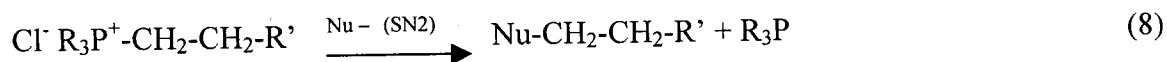


Alors que l'ylure dont le carbanion est non stabilisé peut subir une condensation avec un composé carbonyle



Cette réaction possède l'avantage d'avoir des réactifs peu chers et faciles d'accès avec un bon rendement et une régiosélectivité, mais aussi le désavantage que le produit est parfois un mélange E/Z d'alcènes, et R₃PO qui est quelquefois difficile à éliminer.

Les réactions nucléophiles entre un nucléophile et le sel de phosphonium sont dépendantes de la structure du sel et de la nature du nucléophile



* Les sels de phosphoryles peuvent être réduits par les agents réducteurs forts, comprenant le sodium et le potassium métalliques, et d'hydrure de lithium en aluminium dont le produit change avec la structure du composé de phosphonium;

Considérant que



Cette réaction suggère que la réduction puisse procéder par l'attaque nucléophile d'un ion naissant d'hydrure sur l'atome de phosphore, la réaction énergiquement favorisée en raison de l'insuffisance d'électrons de ce centre, ou par un déplacement SN2 sur l'atome saturé de

carbone quand l'atome de phosphore est un encombrement stérique à l'approche de l'ion d'hydrure d'aluminium [69].

V.1.3. Recherches faites sur les sels de phosphonium

* Sur la synthèse des sels de phosphonium

En 1980, J. Skolimowsky et M. Simalty [70] ont déterminé par coïncidence une nouvelle méthode de synthèse de sels de phosphonia-4-pyranne qui se fait par action de l'acétate d'ammonium avec un sel de phosphonium de type monoacétylinique en présence d'eau.

Mohamed Allouch et Claude Selve en 1993 [71], ont lancé une méthode de synthèse du perfluoroalkylméthylèneoxy (trisdiméthylamino) phosphonium avec un bon rendement par réaction de fluoroalkylméthanol (R_F-CH_2OH) avec la tridiméthylaminophosphine en présence d'un excès de tétrachlorure de carbone, dont l'échange de l'anion chlorure est réalisé, en solution aqueuse, par des anions nucléophiles ou non (NS^- , SCN^- , NCO^- , PF_6^-), par extraction sélective ou par précipitation.

En 2006, Mazurkiewicz et Gorewoda [72] exploitent une nouvelle application de la réaction de Mitsunobu dans la synthèse des sels de phosphonium.

* Application des sels de phosphonium

Henichart et Houssin.R [73] ont fait l'étude physico-chimique et conformationnel du Chloroacétyl - triphénylphosphonium par spectrographie IR, RMN (1H , ^{13}C , ^{31}P) et par diffraction de rayon X. Ainsi ils ont conclu que le composé est une forme énolique et également une quasi-planéité des molécules avec la position cis-cis des atomes de phosphore, oxygène et chlore; d'où cette disposition qui justifie la facilité que possède le phosphonium à subir des réactions dans lesquelles sont impliquées ces centres réactifs.

En 2002, Senise et Pitombo [74] ont utilisé le sel de phosphonium formé par une réaction proposée pour l'identification et la différenciation des halogénures de *n*-propyle et d'isopropyle avec le triphénylphosphine, après traitement du sel, le précipité coloré obtenu, extrait dans un solvant approprié, identifie l'halogénure de *n*-propyle, tandis que l'halogénure d'isopropyle n'est pas extrait.

En 2005, Christine M. Moore et Sarah Hackman [75] ont exploité les propriétés physiques des membranes de nafion traitées par les sels ammonium et sur ceux traitées avec des sels de phosphonium. Cette recherche a montré que la capacité d'échange de proton et le transport des couples redox par les membranes de nafion traitées par les tétra-alkylphosphonium est meilleur par rapport aux membranes traitées par les tétra-alkylammoniums.

En 2005, Masahiro Terada et Mitsuhiro Kouchi [76] ont démontré que le sel de phosphonium peut être considéré comme catalyseur acide de Lewis pour les métaux libres dont les liaisons hypervalents provoquent une interaction stratégique pour la génération de l'espèce active, d'où pour la réaction de Diels Alder qui a été nettement accélérée par une quantité catalytique de phosphonium pour les amides α - β insaturées, dont l'interaction hypervalent était essentielle pour activer la fonctionnalité d'amide basée sur des interactions entre le sel de phosphonium et la base de Lewis.

En 2006, Abdelkrim Meddour et Jacques Uziel [77] ont démontré que pour les sels acycliques de phosphonium, l'analyse par RMN dans le cristal liquide chiral, apparaît comme méthode fiable pour la détermination proportionnelle des énantiomères.

*** Recherches récentes**

L'Institut Mexicain des Propriétés Industrielles (IMPI) ont inventé un procédé de préparation mécano-chimique sans solvant d'un sel de phosphonium de formule $R_1R_2R_3P^+—CR_4R_5R_6, X^-$. Le procédé consiste à produire des sels de phosphonium et des ylures de phosphore par traitement mécanique d'agents réactifs solides en l'absence de solvant en rapportant de nombreux avantages par rapport aux procédés classiques [81].

V.2. Les sels de diphosphonium

Les sels de diphosphonium (Figure 15) sont des solides cristallins invariablement stables. Ils sont fréquemment employés comme dérivés pour l'analyse des phosphines tertiaires ou comme précurseurs de ylides et d'autres réactifs dans la synthèse organique. En outre, ils sont utiles comme agents mouillants et ont attiré une attention particulière comme extractants d'uranium. Enfin, ils ont été employés comme agents de flottation et inhibiteurs de corrosion.

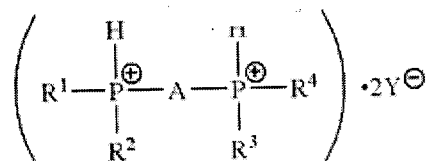


Figure 15. Structure d'un sel de diphosphonium

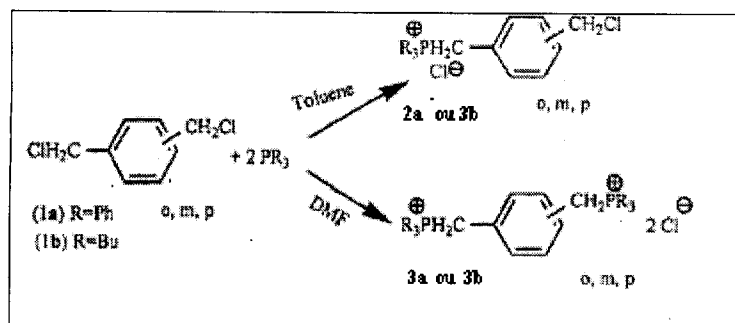


Figure 16. Synthèse des sels mono- et de diphosphonium

La synthèse des sels dicationiques rigides de diphosphonium repose sur la réaction de Wittig [78] dans un solvant approprié (figure 15 et 16), à température élevée, et à reflux pendant six heures. D. Villemin, M.A. Didi et B.Makhoukhi ont démontré que le chauffage par irradiation hertzienne (micro-onde) donne de meilleurs rendements par rapport au chauffage classique avec un temps de réaction plus court [79].

Partie Expérimentale

INTRODUCTION

Dans l'industrie textile, les colorants acides et réactifs sont les plus utilisés. Ces types de colorants sont des composés anioniques (chargés négativement), très solubles dans l'eau et possèdent des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles [91].

Dû au fait que les colorants anioniques sont chargés négativement, la surface des argiles naturelles doit être modifiée par un surfactant cationique pour avoir une bonne adsorption de ces colorants.

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

L'introduction du cation organique change la surface de l'argile et lui donne un caractère hydrophobe et organophile. En conséquence, la capacité d'adsorption de l'argile modifiée augmente considérablement, ce qui permet son utilisation dans l'adsorption des colorants réactifs [65, 92, 93].

I- PREPARATION ET CARACTERISATION DES ADSORBANTS

I.1. Prélèvement et préparation de la bentonite sodique

La bentonite brute provient des gisements de Hammam Boughrara (Maghnia). Pour l'ensemble des opérations d'activation effectuées, la bentonite prélevée a subi les opérations unitaires suivantes :

- Concassage des roches de bentonite en morceaux grâce 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 par voie sèche en vue d'obtenir la fraction inférieure à $74\ \mu\text{m}$, tranche granulométrique retenue pour les tests de traitement et les analyses.

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homo- ionisation sodique consiste à débarrasser la bentonite de toutes phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,...), et de remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Le procédé de purification consiste en un broyage des particules de la bentonite à un diamètre de $10\ \mu\text{m}$, ensuite une dispersion d'une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'une solution tampon au citrate de sodium afin de dissoudre le fer (oxyde) qui forme des agrégats avec les particules de bentonite. Les

sulfures de fer, hydroxydes et oxydes d'aluminium déposés sont éliminés par lavage à HCl. A la fin une oxydation par H_2O_2 permet une réduction de la matière organique. La bentonite ainsi obtenue est mise sous forme sodique par échange d'ions. La procédure d'homogénéisation consiste à disperser l'échantillon de bentonite (200 g) dans trois litres d'eau distillée sous agitation pendant des heures. La suspension est ensuite mise à décanter dans des éprouvettes de deux litres, on élimine le surnageant et la fraction lourde au bas des éprouvettes, contenant différentes impuretés. La masse argileuse récupérée est ensuite dispersée dans trois litres de solution NaCl 1M et agitée pendant 8 heures. Après décantation, on élimine le surnageant et on répète le lavage deux fois.

I.2. Préparation de la bentonite modifiée

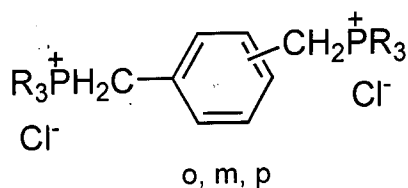
A l'état brut, la plupart des sorbants naturels, et les bentonites en particulier, ont de faibles capacités adsorptionnelles et catalytiques. Pour améliorer ces propriétés, on fait subir aux adsorbants des traitements physiques et chimiques [89].

Dans notre cas l'activation de la bentonite est réalisée par pontage. La synthèse est réalisée par la substitution des cations inorganiques du sodium qui se trouvent dans les sites d'échanges entre les feuillets de l'argile par les cations du tensioactif cationique sel diphosphonium, avec une quantité égale deux fois la capacité d'échange cationique de l'argile. Cette réaction de substitution sur la surface du solide produit des matériaux argileux caractérisés par un coefficient d'hydratation réduit et des sites d'adsorption hydrophobe dans l'espace interfoliaire; ainsi on retrouve une matrice adsorbante à la fois hydrophobe et organophile avec une bonne résistance thermique.

I.2.1. Préparation du tensioactif

Puisque le type d'ion de phosphonium joue un rôle considérable sur l'échange cationique, nous avons synthétisé trois solutions pontantes à base de sel de phosphonium et plus exactement, 3 isomères de di-[dichlorure méthylène benzène] triphenylphosphonium (TPhPMB). Leurs synthèses sont basées sur la réaction du di-(ortho, méta, para)chlorométhyl benzène avec la triphenylphosphine. Aux conditions classiques, (10,48 g, 40 m.mol) de triphenylphosphine et (3,42 g, 20 m.mol) de α,α' -p- xylene, bi-1-4-chlorométhyl benzène ont été mélangés dans 50 ml de DMF, chauffés à reflux sous azote pendant 6 h, en formant à chaud un précipité salin. Après refroidissement (20 °C), la solution a été filtrée sous vide. Le filtrat a été lavé avec 100 ml d'éther diéthylique sec, ensuite séché à 20 °C pendant 1 h. Le rendement est de 80 %, m.p > 280°C.

La formule suivante présente la structure de ces produits :



R = Ph: (o, m, p) TPhPMB

I.2.2. Méthode d'activation

Le choix d'un solvant approprié joue un rôle très important en solution d'intercalation. La solubilité élevée du produit et la bonne dispersion de la bentonite sont les critères primaires utilisés dans le choix de solvant pour une bonne intercalation. Dans notre cas, l'eau c'est avéré être le meilleur solvant.

La bentonite organiquement intercalée (ortho, meta, para) a été préparée pendant 24 h dans un réacteur sous agitation à température ambiante, par l'addition lente de 10 g de bentonite sodique (1g/h) aux 100 ml de la solution sel diphosphonium (ortho, meta, para) respectivement de concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ M, en ajoutant 0,5 g de bentonite—Na toutes les 30 minutes. Le pH a été mesuré lors de chaque ajout du mimerais après un " temps d'équilibre " d'environ 5 minutes. Le produit synthétisé est séparé par filtration, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et puis séché dans l'étuve à 80 °C pendant 24 h et enfin broyé dans un mortier avec un pilant, ensuite tamisé avec un tamis de 53 μm , puis conservé dans un dessiccateur.

I.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES BENTONITES

Les techniques présentées ont été utilisées aussi bien pour caractériser les bentonites naturelles que les bentonites organophiles. La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour évaluer les distances interfoliaires. La même technique est utilisée pour déduire la composition chimique et minéralogique des assemblages argileux de la bentonite.

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) a été utilisée pour évaluer le degré d'hydratation des assemblages argileux et la stabilité thermique des bentonites modifiées et mesurer le pourcentage d'ions organiques liés aux feuillets de la bentonite.

La RMN du solide a été utilisée pour avoir des informations structurales concernant le support après intercalation (RMN ^{27}Al et ^{29}Si) ainsi que des informations concernant la molécule immobilisée (RMN ^{31}P). L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par spectroscopie infrarouge (IR).

I.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips X-Pert diffractomètre, travaillant sur la radiation monochromatique et une anticathode en cuivre (1,5406 Å) et comprenant un monochromateur arrière permettant d'éliminer la fluorescence du fer. Les fenêtres avant et arrière ont été fixées à 2 mm.

Pour l'analyse des bentonites, la poudre est disposée sur un porte échantillon garantissant l'obtention d'une surface de poudre plane. Les portes échantillons sont ensuite chargés dans le passeur d'échantillons. Chaque point du diagramme correspond à une acquisition de 2 secondes pendant laquelle le porte échantillon effectue un tour sur lui-même afin d'éviter toute incidence de l'orientation de la poudre lors de sa mise en place dans le porte échantillon.

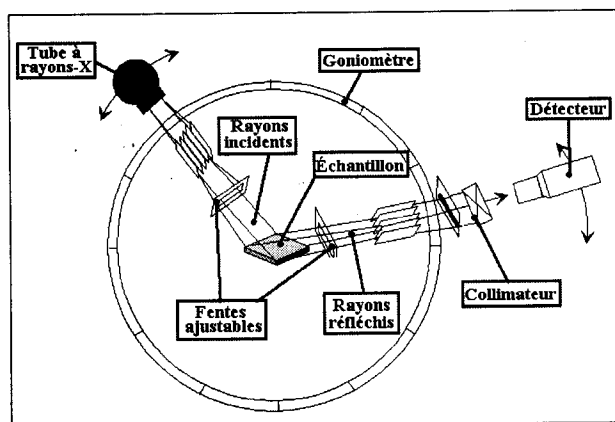


Figure 17. Schéma de l'installation de l'appareillage de DRX

Le logiciel Bruker DIFFRAC^{plus} EVA permet, à partir des diagrammes obtenus, de sélectionner les raies de diffraction du composé et le calcul automatique des distances inter-réticulaires. Cette liste de distances inter-réticulaires est alors comparée à celle des diagrammes présents dans la base de données PDF-2 de l'International Center for Diffraction Data (ICDD), ce qui permet d'attribuer les pics observés aux phases cristallines présentes dans l'échantillon. Un autre diffractomètre de marque PHILIPS PW 3710 du centre de recherche et développement (C.R.D. Boumerdès) a été également utilisé pour les analyses par fluorescence des rayons X.

I.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon en fonction des cycles de température qui peuvent lui être appliqués.

L'échantillon à analyser est placé sur la nacelle d'une balance de précision (une nacelle en platine pour un balayage de température supérieure à 600°C). Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de températures (montées, descentes, isothermes) tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. Il est possible de choisir l'atmosphère sous laquelle l'échantillon est soumis lors des cycles de températures.

L'appareil que nous avons utilisé est un Perkin Elmer TGA-7 thermogravimetric analyzer. Les bentonites que nous avons caractérisées ont été soumises à une rampe de température de 40°C à 800°C. La vitesse de rampe de température est de 15 °C/mn sous un flux d'azote de 20 ml/mn.

I.3.3. Spectroscopie infrarouge

Un appareil de spectroscopie infrarouge Perkin Elmer 16 PC spectromètre a été utilisé. La méthode de spectroscopie infrarouge consiste à préparer à partir de la poudre à analyser et du KBr des pastilles fines. Les échantillons en poudre sont préalablement broyés pendant cinq minutes et le KBr est séché pendant au moins vingt-quatre heures à 120°C.

La pastille est préparée avec un mélange de 95% massique de KBr et 5 % de l'échantillon à analyser, elle est ensuite pressée à 10 t/cm² pendant deux minutes.

Les spectres infrarouges ont été accumulés avec 32 balayages à la résolution 4 cm⁻¹ entre 650 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹.

I.3.4. RMN spin à angle magique (RMN MAS)

Les analyses de RMN du solide du silicium, d'aluminium et du phosphore ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Avance 400 Ultrashield avec une haute puissance de polarisation en utilisant deux niveaux de puissance de proton pour le CP et le découplage.

Les conditions suivantes ont été appliquées : temps de relaxation 5 s, longueur d'impulsion de ¹H 90° est de 3.8 µs, d'impulsion de contact de 1 ms, et les fréquences de spin sont égales à : 4 kHz pour ²⁹Si, 11.5 kHz pour ²⁷Al et 10 KHz pour ³¹P.

Les échantillons ont été placés dans un rotor en ZrO₂ (diamètre de 2,5 mm).

I.4. Méthodes de caractérisations physico-chimiques des bentonites

I.4.1. Calcul du taux d'humidité

Comme le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau [50]. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement, d'où à l'état anhydre, les

feuillets argileux sont accolés les uns aux autres. La valeur du taux d'humidité de notre argile sodique est de 9,26 %, elle est obtenue en déterminant la différence de masse de 10 g d'échantillon, avant et après séchage à l'étuve pendant 24 heures entre 105 et 110°C. Cette humidité est donnée par la formule suivante :

$$\text{Humidité (\% en poids)} = \left(\frac{\text{Perte en poids}}{\text{Poids initial de l'échantillon}} \right) \times 100 \quad (15)$$

I.4.2. Mesure du pH des matériaux en suspension

La mesure du pH de la solution préparée a été réalisée au repos avec un *pH-mètre* de marque Consort C831 équipé d'une électrode combinée en verre. La procédure de mesure est la suivante : on met dans un bêcher une masse de bentonite de 5 g dans un volume d'eau distillée de 100 ml, puis on procède à une agitation du mélange pendant 30 minutes afin d'homogénéiser la solution, la température de la solution est de 18 °C. Le pH obtenu de 9,83 montre une basicité de la bentonite qui serait due aux sels solubles basiques notamment les carbonates, les bicarbonates alcalins ou les silicates, qui rentrent généralement dans la composition des bentonites [88].

I.4.3. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique de la bentonite est une caractéristique intrinsèque dépendante de sa structure et du pH de la suspension, permettant de déterminer la quantité de matière organique adsorbée par le minéral.

Pour la mesure de la CEC des bentonites, on a utilisé un échantillon de 250 mg de bentonite qui est mis en contact d'une solution 1M d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) pendant 22 heures. L'opération est refaite 3 fois. Par échange d'ions, les cations Na^+ sont substitués par les cations NH_4^+ et après un lavage à l'eau permutée et une centrifugation (3 fois), on obtient une bentonite- NH_4^+ . Une attaque par l'acide sulfurique concentré détruit le réseau argileux et libère les cations NH_4^+ . Par dosage des cations NH_4^+ libérés selon la méthode micro-Kjeldahl, la capacité d'échange cationique est déduite en milliéquivalents par 100 g de bentonite.

Bentonite naturelle : $\text{CEC} = (67,5 \pm 3) \text{ meq}/100 \text{ g}$ de bentonite.

Bentonite- Na^+ : $\text{CEC} = (95 \pm 3) \text{ meq}/100 \text{ g}$ de bentonite.

I.4.4. Détermination de la surface spécifique B.E.T

La détermination de la surface spécifique a été réalisée grâce à un appareil B.E.T de marque NOVA 1000. La mesure de la surface spécifique par la méthode *BET* a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes:

Masse de bentonite = 0,273g

L'adsorbât utilisé est l'azote à 77,3 KPs

La température de dégazage 200 °C.

Il s'agit d'adsorber à -196 °C, une monocouche de molécules d'azote à la surface de l'échantillon. Connaissant la surface occupée par des molécules d'azotes ($16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$), le volume de gaz adsorbé permet de calculer la surface développée par l'échantillon analysé.

La surface spécifique de : La bentonite naturelle est de $52 \text{ m}^2/\text{g}$,

La bentonite purifiée est de $91 \text{ m}^2/\text{g}$.

II. préparation des polluants

II.1. Les colorants textiles

Il est communément admis que l'obtention après l'échange cationique d'une Montmorillonite possédant une grande surface spécifique, une distance interfoliaire et un taux modifiant élevé va favoriser sa dispersion en milieu organique et sa capacité à être exfoliée par un matériau organique.

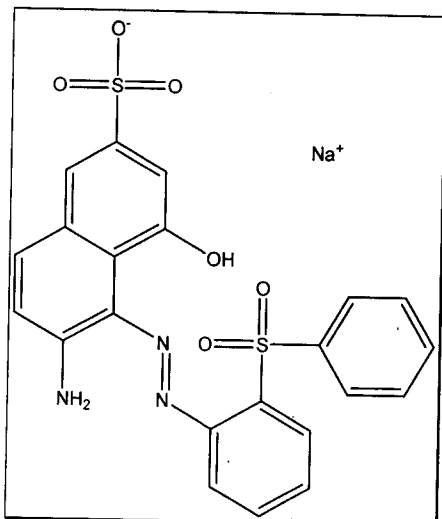
Nous avons examiné l'adsorption de divers micros polluants organiques susceptibles de polluer les eaux. Le choix de ces molécules a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et, d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau. Ils possèdent, de plus, des groupements chimiques variés.

Les polluants étudiés sont des colorants textiles Rouge de Telon, Bleu de Telon, et l'orange de Telon. Ils nous ont été fournis par la SOITEX de Tlemcen, destinés à la coloration des fibres polyamides.

Les solutions mères de tous les micros polluants organiques utilisées sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités, à une concentration de 100 mg/l pour chaque colorant, dans des flacons teintés ou sombres. Les solutions mères de tous les produits testés sont préparées en grande quantité et elles sont renouvelées tous les mois à cause de leur non résistance à la lumière.

-Le Rouge Télon

Sel Monosodique 6-Amino-4-Hydroxy-5 ((2(Phenylsulfonyl)Phenyl)Azo), 2-Naphtalene Sulfonique acide.



Formule moléculaire brute : $C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$

Masse moléculaire : 505,5 g/mole

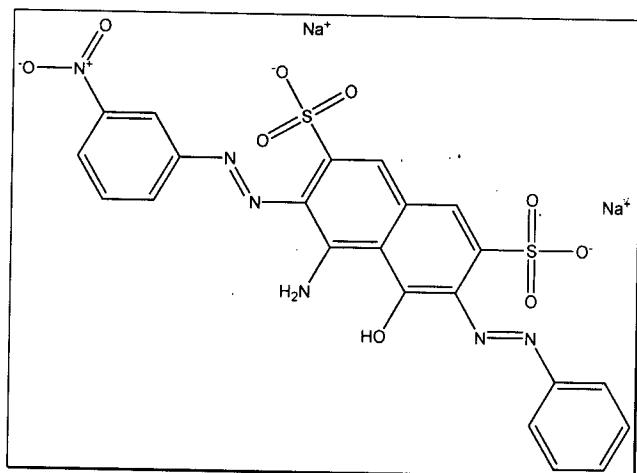
Etat physique : poudre rouge

Solubilité dans l'eau : 20 g/l à 20°C

Température de décomposition : 130°C

- Le Bleu Télon (Bleu 29)

Sel disodique 4-Amino-5-Hydroxy-3-((3-Nitrophenyl)AZO)-6-(PhenylAzo)- 2,7-Naphtalene disulfonique Acide.



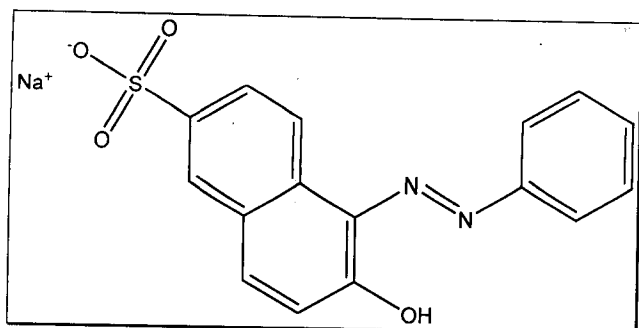
Formule brute : $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$

Masse moléculaire: 616,49 g/mole

Etat physique : poudre bleu

Orange Telson (Brillant Orange)

Le Sel Monosodique Hydroxy-6 (Phenylazo)-5 Naphtalene Sulfonique acide



Formule brute : C₁₆H₁₁N₂NaO₄S

Masse moléculaire : 350,32 g/mole

Etat physique : poudre orange

II.2. Les colorants pour mordants

II.2.1. Principe

Quelques sorbants, tels que l'argile, le charbon et autres, ont été employés pour immobiliser les contaminants mélangés dans les sols (Boyd et autres, 1991; Park et Jaffe, 1993; Gullick et Weber, 2001[94-96]. Parmi ces sorbants on a la bentonite. Cela est dû à ses propriétés physiques et chimiques c'est-à-dire, grande surface spécifique, capacité d'échange cationique, et affinité adsorptive pour les ions organiques et inorganiques.

La bentonite est considérée comme l'adsorbant le plus prometteur pour les métaux lourds par l'intermédiaire de l'échange ionique (Lee et autres, 1989; Jaynes et autres, 1991; McBride, 1994 [38, 97, 98]. Elle est admise à adsorber des colorants textiles.

II.2.2. Méthodes

Notre étude expérimentale a été réalisée pour déterminer la praticabilité d'employer la bentonite et l'organo-bentonite modifiée avec les cations quaternaires diphosponium (TPhPMB) comme milieu réactif dans l'adsorption des contaminants mélangés dans le sol. Divers facteurs, y compris les interactions entre les métaux lourds, contaminants organiques, ont été étudiés quand ils ont coexisté avec de la bentonite et l'organo-bentonite. Des essais de sorption ont été effectués pour mesurer la sélectivité de sorption du mélange cuivre-colorant à divers concentrations de la bentonite sodique utilisée est première partie. Sa capacité d'échange cationique (CCE) était de (95 ± 3) meq/100 g.

III. Etude de l'adsorption des colorants par la bentonite sodique et les bentonites modifiées

La dépollution dans un circuit fermé consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée de temps déterminée une masse du support et un volume déterminé de solution de polluant à une concentration connue [58].

Nous avons commencé notre étude par une cinétique d'adsorption afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre un équilibre entre le support et la solution de colorant. Ensuite, nous avons effectué les isothermes d'adsorption dans le but d'évaluer la capacité d'adsorption du système binaire (colorant – bentonite), et enfin une étude sur l'influence de la température et du pH sur les isothermes d'adsorption des colorants sur notre support.

III.1. La cinétique d'adsorption

Pour déterminer la cinétique d'adsorption des colorants à 21°C sur les différentes bentonites, des béchers de 100 ml ont été remplis avec 10 ml de la solution colorante à une concentration de 100 mg/l en colorant (rouge telon, bleu telon, orange telon) et 0,02 g de bentonites sodique et modifiée respectivement (en gardant avec précaution les mêmes conditions opératoires), et en agitant simultanément à une vitesse définie pendant un temps allant de 5mn jusqu'à 180 mn, en passant dans l'immédiat après l'écoulement de chaque temps pour chaque colorant et pour chaque bentonite à la centrifugation.

Pour déterminer la concentration instantanée du colorant en fonction du temps, des prélèvements ont été effectués sur les solutions centrifugées. Toutes les solutions prélevées ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV- visible de modèle Perkin –Elmer Lambda 800, mono faisceau, à lecture digitale avec une cellule en quartz de 1cm de trajet optique.

Le spectrophotomètre UV- visible, à une longueur d'onde (λ_{max}) bien définie, nous permet de connaître l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire ainsi sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer – Lambert, et ainsi déterminer la quantité du colorant fixé par gramme d'adsorbant par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V / m \quad (16)$$

où q_t : La quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant (bentonite) ;

C_0 et C_t : Les concentrations initiale et instantanée du colorant (mg/g)

V : Le volume de la solution (l)

m : La masse de l'adsorbant utilisé (g)

La quantité du colorant adsorbée par l'adsorbant est déterminée par la différence entre les concentrations initiale et instantané de la solution. Le temps d'équilibre est déterminé à partir de la courbe : $q_t = f(t)$

III.2. Equilibre d'adsorption

Pour un couple adsorbant- adsorbât donné, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration. On représente les isothermes d'adsorption en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à température constante.

Les isothermes d'adsorption pour les trois colorants (rouge Telon, orange Telon, bleu Telon) par les bentonites sodique et modifiées sont réalisées à température ambiante (21°C). Des volumes de 0,01 litres en colorant à différentes concentrations (10, 20, 50, 80, 100, 200, 300, 400 & 500 mg/l) sont mises en contact avec une masse de 0,02 g de l'adsorbant (bentonite), en agitant simultanément à une vitesse définie pendant une durée d'agitation déjà déterminée par le temps d'équilibre (cinétique d'adsorption) qui est spécifique pour chaque type de colorant, et en passant après l'écoulement du temps d'équilibre pour chaque colorant et pour chaque bentonite à la centrifugation. Ensuite, à l'aide du spectrophotomètre UV-visible, on détermine C_t , en suivant les mêmes étapes décrites dans la cinétique d'adsorption. Pour les grandes concentrations (100- 500 mg/l) des prélèvements de 1ml ont été réalisés, puis des dilutions dans une fiole jaugée de 10 ml ont été effectuées afin d'obtenir des concentrations vérifiant la loi de Beer-Lambert.

La quantité du colorant adsorbée à l'équilibre par l'adsorbant est déterminée comme suit :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m \quad (17)$$

où: $C_t = C_e$ est la concentration du colorant à l'équilibre (mg/l).

III.3 Influence du pH

Le pH est le facteur le plus important à affecter le processus d'adsorption [90]. Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption, il a été montré dans de nombreuses études, que l'adsorption des composés organiques est défavorisée aux pH basiques. Dans cette étude, nous nous limitons à examiner uniquement l'influence du pH en milieu acide à 1-1,5 et 2 (domaine fortement favorable). Le pH a été soigneusement ajusté en ajoutant si nécessaire au début d'expérience un peu de solution de HCl ou de NaOH et en utilisant un pH mètre.

IV. Etude de l'adsorption des colorants par les bentonites sodique et modifiées

La sorption a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires de la première partie. Le processus de sorption a été étudié au moyen des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Partie Expérimentale

Dans le même principe, l'étude a été commencée par une cinétique d'adsorption afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre un équilibre entre le support et la solution de colorant- métal. Ensuite, nous avons effectué les isothermes d'adsorption dans le but d'évaluer la capacité d'adsorption du système (colorant – Cu – bentonite).

Pour déterminer la cinétique d'adsorption des colorants à 21°C sur les différentes bentonites étudiées, des béchers de 100 ml ont été remplis avec 10 ml d'une solution contenant 5 ml de 100 mg/l de la solution colorante (Rouge Telon, Bleue Telon, Orange Telon) et 5 ml de 10^{-2} M en solution cuivrée avec 0,01 g de bentonites sodique et modifiée respectivement (en gardant avec précaution les mêmes conditions opératoires), en agitant simultanément à une vitesse définie pendant un temps allant de 5mn jusqu'à 120 mn, qui est suivie dans l'immédiat après l'écoulement de chaque temps pour chaque colorant-Cu et pour chaque bentonite par une centrifugation.

Les quantités adsorbées du colorant et de Cu^{+2} ont été calculées à partir des concentrations initiales et finales dans la solution, en colorant et en ion, à l'aide du spectrophotomètre UV-visible, à une longueur d'onde (λ_{max}) bien définie pour le colorant et le métal respectivement.

La quantité du colorant ou de cuivre fixée par gramme d'adsorbant se détermine par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V / m \quad (18)$$

où q_t : La quantité fixée de colorant ou de cuivre en mg par gramme d'adsorbant (bentonite),

C_0 et C_t : Les concentrations initiale et instantanée du colorant (mg/g),

V: Le volume de la solution (l),

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

Afin d'examiner l'effet du cuivre sur l'adsorption des colorants, dix milligrammes de bentonite sodique ou organobentonite modifiée avec les sels diphosphonium ont été placés dans un bûcher de 100 ml, qui a contenu 5 ml de CuSO_4 (0,01M) et 5 ml de solutions de colorants à plusieurs concentrations [10-500 mg/l], en agitant simultanément à une vitesse définie pendant une durée d'agitation déjà déterminée par le temps d'équilibre (cinétique d'adsorption) qui est spécifique pour chaque type de colorant, en passant après l'écoulement du temps d'équilibre pour chaque colorant et pour chaque bentonite à la centrifugation. Ensuite, à l'aide du spectrophotomètre UV- visible, on détermine C_t , en suivant les mêmes étapes décrites dans la cinétique d'adsorption.

La quantité du colorant adsorbée à l'équilibre par l'adsorbant est déterminée comme suit :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m \quad (19)$$

où: $C_t = C_e$: la concentration du colorant à l'équilibre (mg/l)

Résultats et discussion

I. INTRODUCTION

Des travaux récents sur la bentonite ont prouvé que les propriétés extérieures de la bentonite peuvent être considérablement modifiées avec un agent tensioactif par réaction d'échange ionique simple, menant aux interactions de type de Van Der Waals entre les cations organiques de l'agent tensioactif et l'adsorbant [1, 35, 99, 100].

Cette introduction des cations organiques change la bentonite hydrophile en forme hydrophobe; c'est pourquoi la capacité d'adsorption de la bentonite modifiée augmente considérablement [99, 100]. Par exemple, des sels d'ammonium quaternaires ont été employés très souvent pour transformer la bentonite en forme hydrophobe [93, 101, 102], et aussi des sels quaternaires de mono- phosphonium ont été rapportés récemment [103, 104].

Diverses études ont indiqué un besoin avantageux pour l'usage des organo-bentonites dans le domaine de la dépollution; ainsi elles peuvent être employées comme adsorbants de colorants [105]. Ils peuvent efficacement adsorber les contaminants organiques dues à leurs capacités organiques de sorption [106].

Les argiles modifiées avec des sels quaternaires de phosphonium ont une plus grande stabilité thermique que leurs contre-parties modifiées quaternaires [107]. Par conséquent, afin d'élargir la gamme des composés appropriés à cette fin, et comme les sels de diphosphonium sont des solides cristallins stables, ils peuvent remplir aussi les conditions principales des matériaux qui conviennent à une transformation de bentonite thermiquement plus stable [108].

Notre travail actuel consiste à étudier la capacité d'adsorption de ce modèle de la bentonite organiquement modifiée avec 3 isomères de sel diphosphonium, les di-[dichlorure méthylène benzène] triphenylphosphonium (TPhPMB) en Para, Méta et Ortho sur trois colorants appartenant à la famille des colorants textiles: l'Orange Telon, Bleu Telon et le Rouge de Telon; classés comme polluants d'eaux.

Il s'agit d'un tensioactif à base de phosphonium non employé auparavant, Il a été choisi dans l'intérêt d'avoir une meilleure capacité d'adsorption. La présence d'un noyau benzénique dans la structure de l'agent modifiant pourrait avoir une influence intéressante sur les interactions charge /mélange réactif en développant de fortes interactions avec la surface du feuillet, et ainsi atteindre des dimensions de galeries plus importantes [109].

II. MISE EN ŒUVRE DU PROCESSUS D'ADSORPTION

Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de trois colorants anioniques (Rouge Telon, Bleu Telon et Orange Telon) par les bentonites modifiées suivantes :

- bentonite sodique
- bentonites modifiées par les sels de diphosphonium : (para, méta et ortho) TPhPMB
- bentonite modifiée par le sel d'ammonium (DAMB)

Dans la seconde partie, nous avons envisagé d'autres études d'adsorption, l'adsorption du couple (colorant / métal) sur lit fixe en examinant le comportement de ces deux adsorbats vis à-vis de la bentonite sodique et la bentonite modifiée par le sel de diphosphonium (para) TPhPMB.

II.1. Spectrophotométrie UV-Visible des colorants

Avant d'entamer les équilibres d'adsorption des colorants, il a fallu d'abord déterminer les propriétés spectrophotométriques des trois colorants: détermination de λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert pour un domaine de concentration.

Afin de déterminer la longueur d'onde maximale pour chaque colorant: des solutions réparées ont été faites par dilution à partir de solutions mères (colorants à 1000 mg/l).

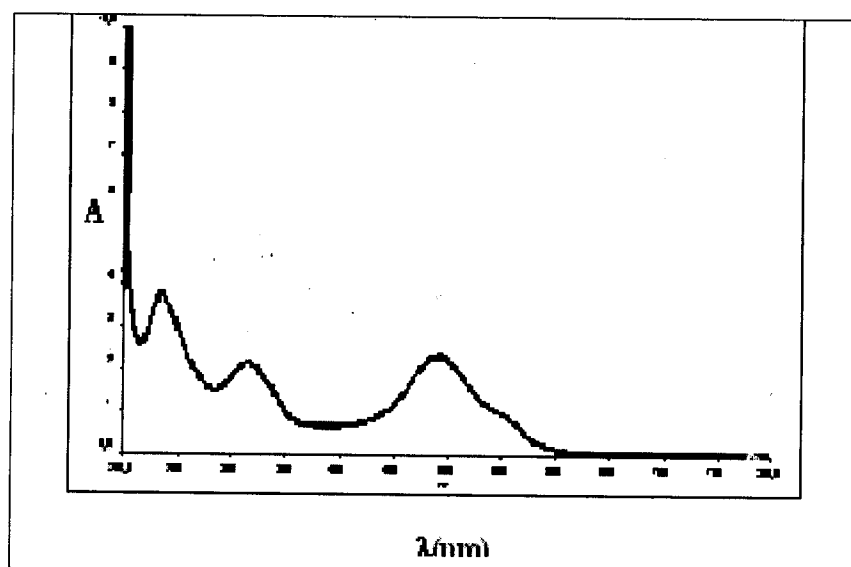


Figure 18. Détermination de λ_{\max} du Rouge Telon.

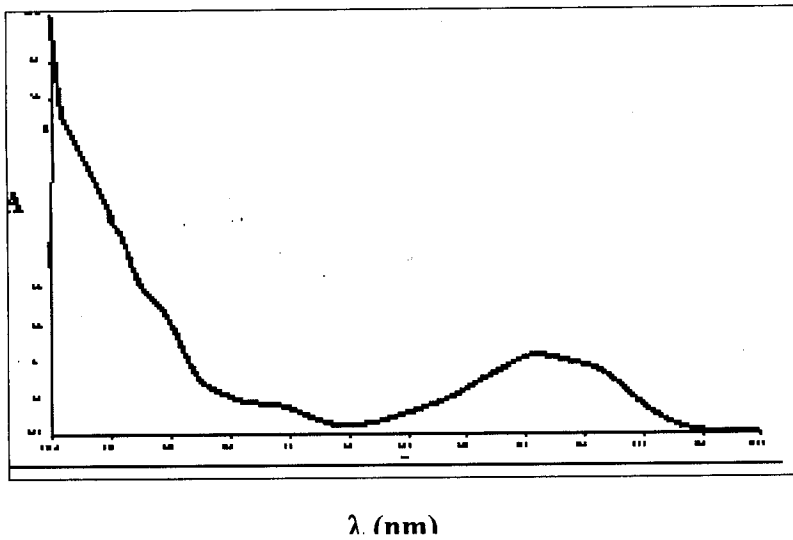


Figure 19. Détermination de λ_{\max} du Bleu Telon.

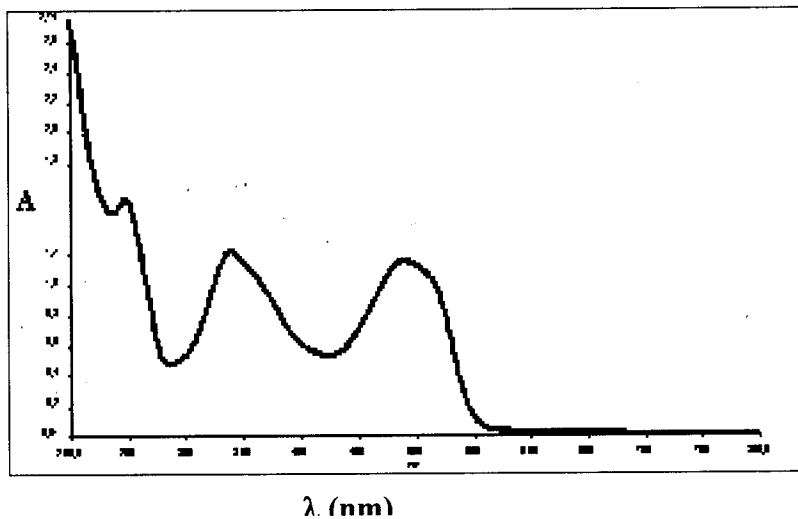


Figure 20. Détermination de λ_{\max} de l'Orange Telon.

Tableau 1. Détermination de λ_{\max} des colorants utilisés

| Colorants | λ_{\max} (nm) |
|--------------|-----------------------|
| Rouge Telon | 500,43 |
| Bleu Telon | 608,90 |
| Orange Telon | 496,99 |

En se basant sur ces résultats, le procédé de l'établissement des courbes d'étalonnage pour les trois colorants est effectué. Afin de déterminer le domaine de concentration, dont la loi de Beer-Lambert sera respectée (obtention d'une droite); l'étalonnage est effectué à partir de solutions à différentes concentrations, préparés en diluant la solution mère (1000mg/l) de chaque colorant.

Résultats et discussion

La courbe d'étalonnage du rouge Telon : $A = 0,0358 C$; $R^2 = 0,997$

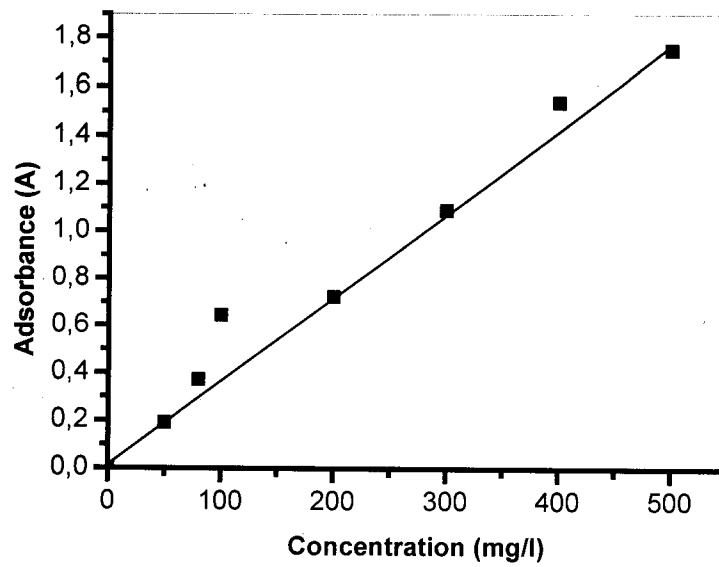


Figure 21. Courbe d'étalonnage du Rouge Telon.

La courbe d'étalonnage pour la bleu Telon: $A = 0,0037 C$, $R^2 = 0,996$

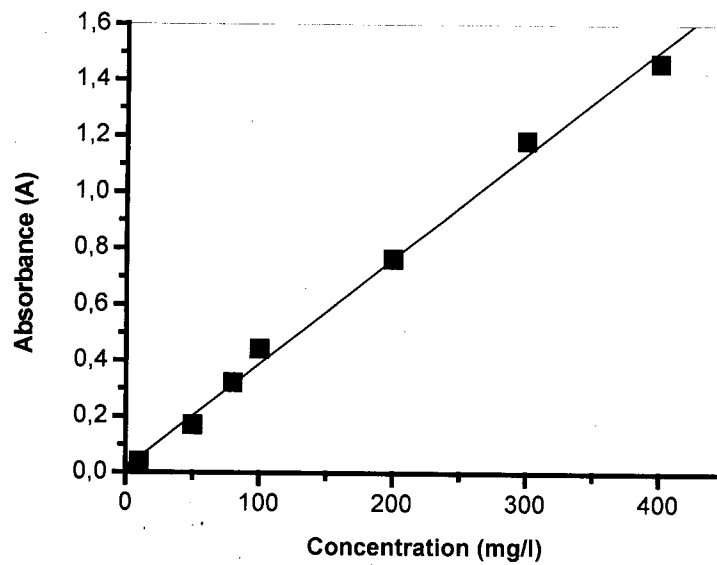


Figure 22. Courbe d'étalonnage du Bleu Telon.

La courbe d'étalonnage de l'orange Telon : $A = 0,013 C$, $R^2 = 0,999$

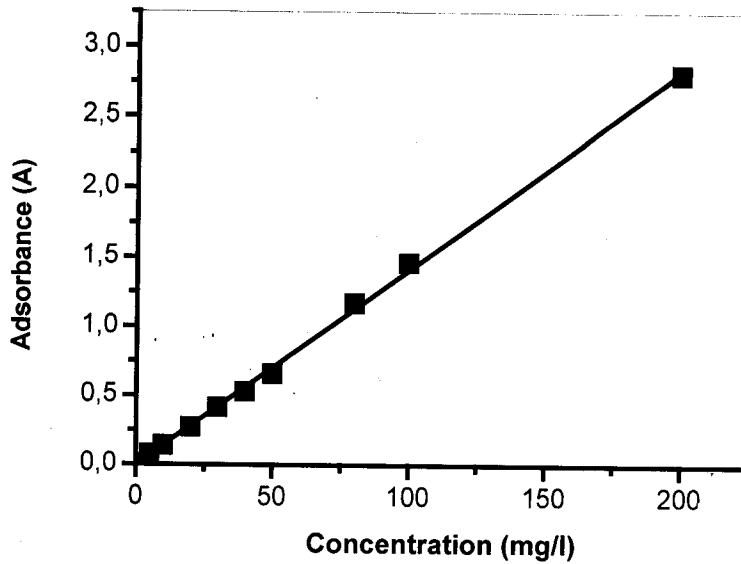


Figure 23. Courbe d'étalonnage de l'Orange Telon.

* Propriétés chimiques

Les acidités de ces trois colorants anioniques textiles sont données dans le tableau suivant :

Tableau 2. La valeur d'acidité des trois colorants, pour 0,5 g dans 25 ml d'eau

| Colorant | Bleu Telon | Orange Telon | Rouge Telon |
|----------|------------|--------------|-------------|
| pH | 5,1 | 6,2 | 6,7 |

II.2. Spectrophotométrie UV-Visible des colorants métallifères (Colorant – Cu)

La possibilité d'étudier l'adsorption du colorant en présence du métal est déterminée à partir de la spectrométrie par UV, en analysant la variation de C [10-400] mg/l de colorant en présence du C_{cuivre} constant (0,01M) et vis versa, 100 mg/l de colorant en fonction de C_{cuivre} .

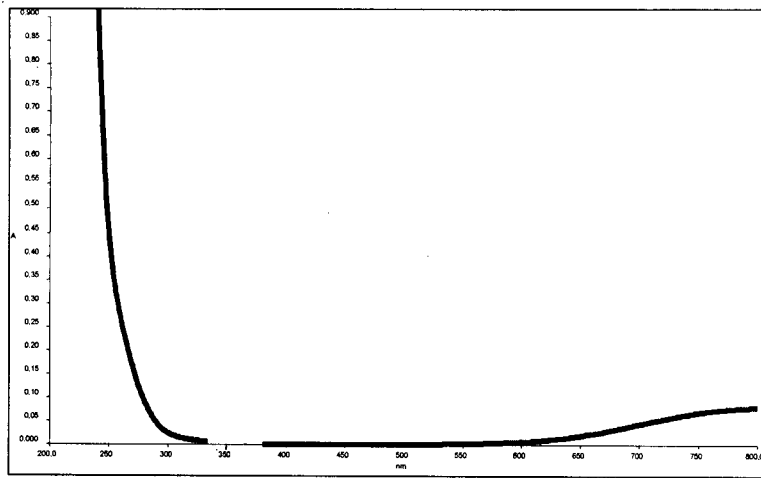


Figure 24. Spectre UV visible de [0,01 M] Cu⁺²

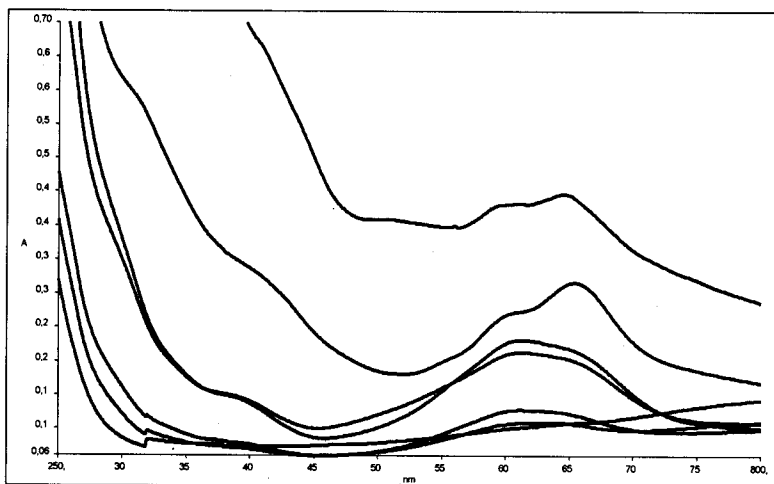


Figure 25. Spectre UV visible de [10-50-80-100- 200-300-400] mg/l en colorant Bleu Telon en présence de [0,01M] Cu⁺²

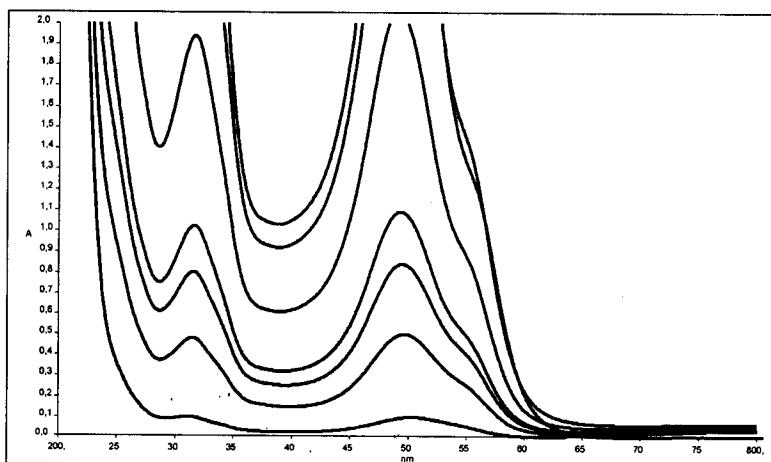


Figure 26. Spectre UV visible de [10-50-80-100-200-300-400] mg/l en colorant Rouge Telon en présence de [0,01M] Cu⁺²

Résultats et discussion

D'après les spectres on peut dire que l'étude d'adsorption peut être faite pour le bleu Telon et le rouge Telon puisque $\lambda_{\text{colorant}}$ est pratiquement inchangée, ainsi la détermination de la concentration du colorant dans la solution (colorant –cuivre) est rigoureuse.

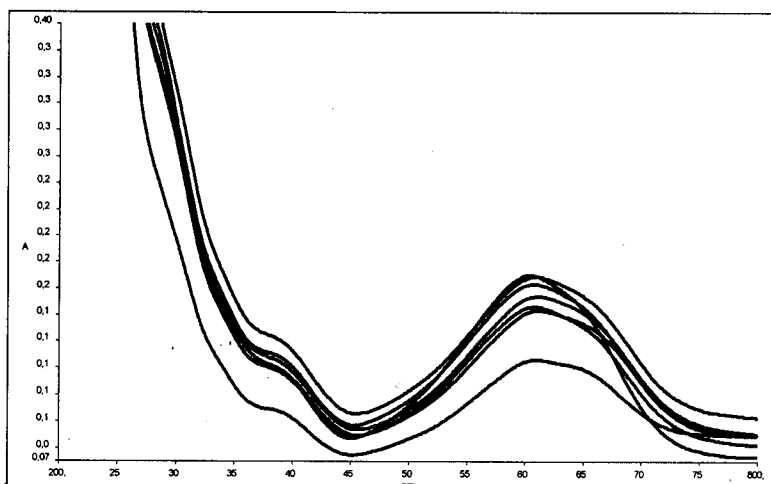


Figure 27. Spectre UV visible de C [0,002-0,003-0,004-0,006-0,007-0,008-0,009M] de Cu^{+2} + 100 mg/l colorant Bleu Telon

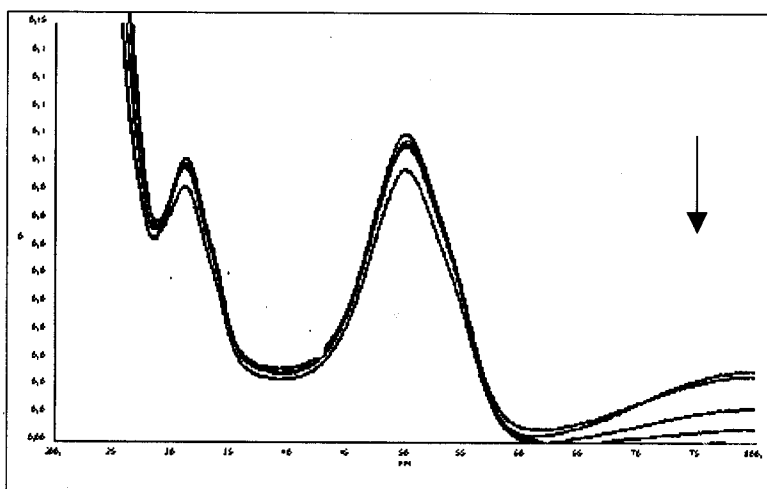


Figure 28. Spectre UV visible de C [0,002-0,003-0,004-0,006-0,007-0,008-0,009M] de Cu^{+2} + 100 mg/l colorant Rouge Telon

Les figures 25, 26, 27 et 28 démontrent la diminution de la quantité du colorant et du cuivre lorsque qu'ils sont associés, cela nous permet de déduire que le métal ainsi que le colorant ont changé leurs spécificités, donc il y'a formation de complexe colorant –métal.

* La stœchiométrie du complexe:

a- Pour le Bleu Telon -Cu

La disparition de la couleur bleue du bleu Telon lors de l'ajout de la solution cuivrique hydratée $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [0,01M], nous a permis de déduire la formation d'un complexe. Ainsi

Résultats et discussion

ce changement de la couleur nous a conduits à déterminer la stœchiométrie du complexe par la méthode du dosage volumétrique.

En dosant 100 mg/l du bleu Telon (10ml) par $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [0,01M], on remarque un changement de la couleur, le V_{eq} obtenue est de 3,2 ml de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Au point d'équilibre, le calcul du rapport massique donne $m_{\text{Cu}^{+2}} / m_{\text{bleu}} = 2$, représentant la stœchiométrie du complexe formé.

$$M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249,60 \text{ g/l},$$

$$\text{Pour } C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0,01 \text{ M} \longrightarrow m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 2,496 \text{ g/ml}$$

$$2,496 \text{ g} \longrightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow 3,2 \text{ ml} \longrightarrow m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0,0079 \text{ g (dans 3,2 ml)}$$



$$249,60 \longrightarrow 63,54$$

$$0,0079 \longrightarrow m_{\text{Cu}^{+2}} \longrightarrow m_{\text{Cu}^{+2}} = 0,0022 \text{ g}$$

Pour le colorant bleu ; 100 mg/l

$$0,1 \text{ g} \longrightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$m_{\text{bleu}} \longrightarrow 10 \text{ ml} \longrightarrow m_{\text{bleu}} = 0,001 \text{ g}$$

Stœchiométrie = $m_{\text{Cu}^{+2}} / m_{\text{bleu}} = 2,2$, La stœchiométrie est de 2; ce qui est compatible avec la structure du bleu Telon.

b-Pour le Rouge Telon -Cu

D'après les spectres UV à différentes concentrations de 5ml de Cu^{+2} [0,0002-0,002M] + 5ml de 100 mg/l Rouge Telon.

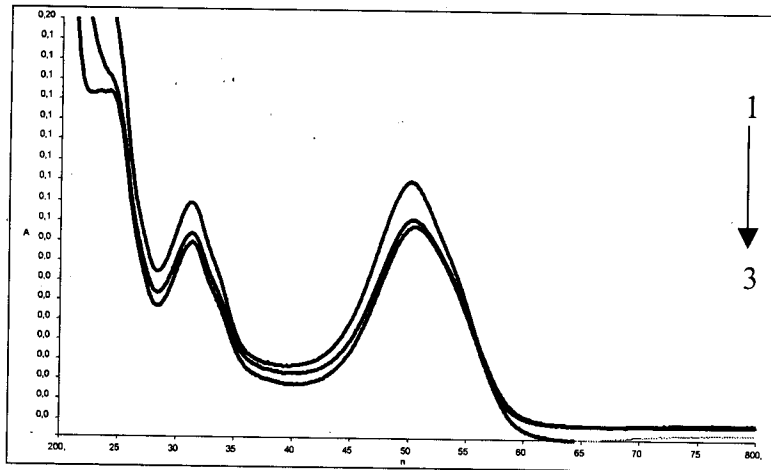


Figure 29. Spectre UV de [0,0002-0,0006 M] en Cu^{+2}
1 : 0,0006M, 2 : 0,0004M, 3: 0,0002M

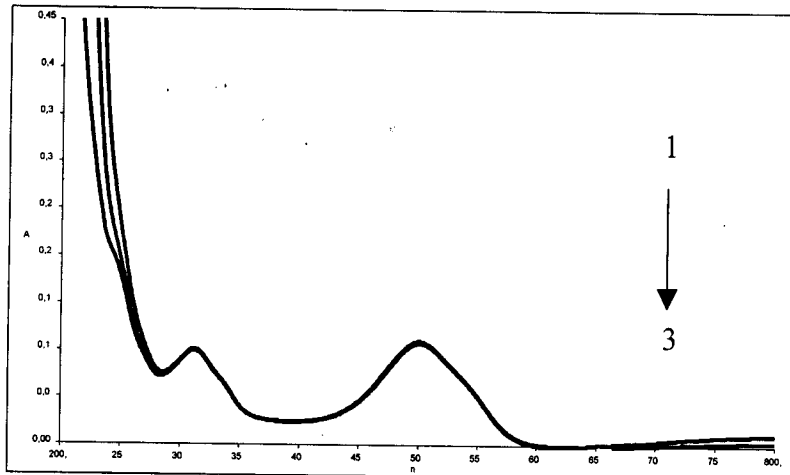


Figure 30. Spectre UV de [0,0008 - 0,001] M en Cu^{+2}
(1 : 0,001 M - 2 : 0,0009 M - 3 : 0,0008 M)

D'après les spectres obtenus, on remarque la disparition de la bande à 250 nm pour $C_{\text{Cu}} = 0.0009\text{M}$, ainsi on déduit la formation du complexe à partir de cette concentration, Pour 5ml de 100 mg/l de Rouge Telon + 5 ml de 0,0009 de Cu^{+2} , on peut déduire la stœchiométrie du complexe : $m_{\text{Cu}^{+2}} / m_{\text{rouge}} = 1$, ce qui est compatible avec la structure du rouge Telon.

II.3. Caractérisation des adsorbants

II.3.1. La bentonite sodique

*Par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) nous a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute et de préciser autant que possible la nature des minéraux existants.

Résultats et discussion

Tableau 3. Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% 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.

Tableau 4. Composition chimique de la bentonite sodique (% 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 | 64,7 | 18,1 | 0,95 | 2,66 | 0,8 | 0,61 | 0,2 | 1,43 | 0,05 | 10 |

On remarque d'après les tableaux 3 et 4 que les constituants prédominants de la bentonite sont la silice et l'alumine. La valeur du rapport $SiO_2/Al_2O_3 = 3,58$ s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant caractéristique de la montmorillonite [12] notamment lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5, et on remarque aussi une diminution de la teneur en fer, en MgO et en CaO, et par contre une augmentation en Na₂O. L'élimination des impuretés alumineuses (hydroxydes) et siliceuses (quartz) augmente sensiblement les teneurs en Al et Si.

La bentonite a été caractérisée après sodification par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes des bentonites précurseurs (bentonite naturelle et bentonite-Na) présentés sur la fig. 31 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 situé à $\theta = 26,8^\circ$. Une intensification de certaines raies localisées à $\theta = 5,7$ et 29° , puis apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers $\theta = 15$ et 17° .

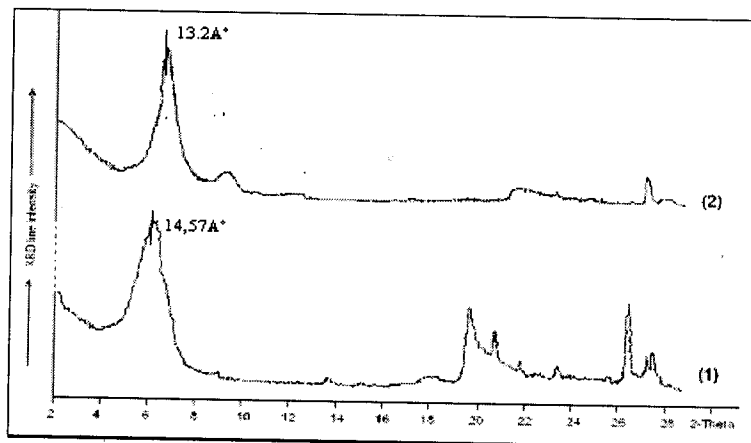


Figure 31. Les diffractogrammes DRX des bentonites précurseurs (bentonite naturelle¹ et bentonite-Na²)

Résultats et discussion

Nous remarquons aussi que la distance réticulaire a subi une baisse (elle passe de 14,5 Å dans la bentonite naturelle à 13,2 Å 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.

-Par spectroscopie IR

La figure 32 présente le spectre infrarouge de la bentonite sodique. On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

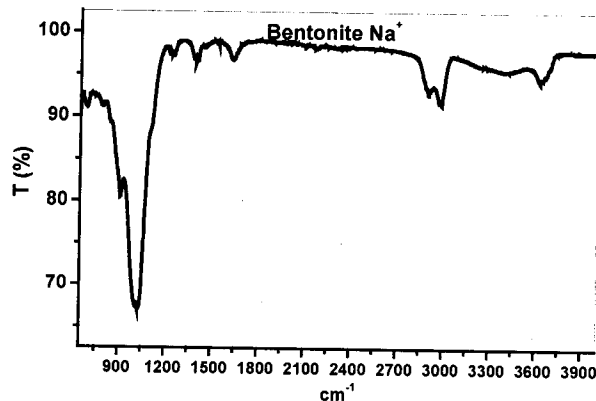


Figure 32. Spectre IR de la bentonite sodique

L'énergie absorbée est reportée en fonction de la fréquence du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. Par exemple, pour le groupement OH, la position de la bande d'absorption va dépendre du type de feuillet (di- ou tri-octaédrique), de la nature des cations dans les sites octaédriques et du taux d'occupation. L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le tableau 5.

Tableau 5. Les fréquences de vibrations IR des liaisons de la bentonite

| | σ (cm^{-1}): OH | σ (cm^{-1}): Si-O | σ (cm^{-1}): Si-O- Al^{VI} | σ (cm^{-1}): Al^{VI} -OH |
|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--|--|
| Bentonite - Na^{+} | 3626 | 1027 | 692 | 913 |

- Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse

Liaisons O-H

Le spectre de la bentonite brute présente deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3200-3800 et 1600-1700 cm^{-1} . 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.

La bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec des pics intenses à 3620-3640 cm^{-1} et à 3400 cm^{-1} , est très caractéristique des montmorillonites. Entre 3620-3640 cm^{-1} , le pic

Résultats et discussion

correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O-H de la couche octaédrique coordonnée soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3640 cm^{-1}), soit à deux atomes d'aluminium (3620 cm^{-1}). Dans le cas de notre échantillon, ce pic apparaît plutôt aux environs de 3626 cm^{-1} et révèle ainsi la présence du magnésium dans la structure des bentonites analysées. Les pics à 2901 et 2988 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau.

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 $1027,42\text{ cm}^{-1}$, 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 (Al^{3+}) 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 vibrations de ces liaisons, apparaissent dans l'intervalle 400 - 550 cm^{-1} [1].

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

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.

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.

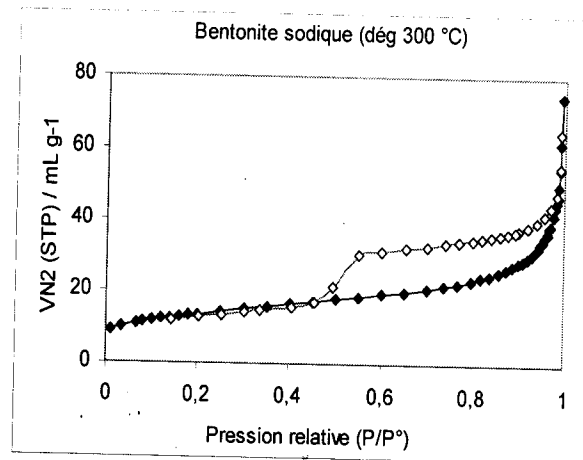
La bande caractéristique de la silice libre cristallisée (quartz) se situe à 1010 cm^{-1} , cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si-O (vers 1027 cm^{-1}), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre.

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

*Mesures texturales (Méthode BET)

La surface spécifique des bentonites est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition ($-195\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les échantillons (approximativement 100 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($<10^{-4}$ Torr), et 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 ($-195\text{ }^{\circ}\text{C}$).



(a)

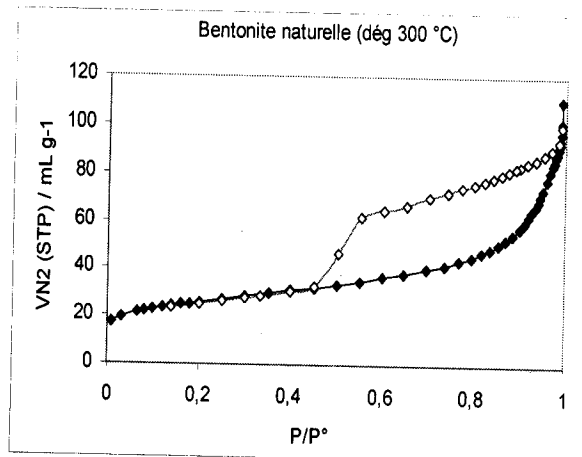


Figure 33(a, b). Isothermes d'adsorption-désorption de la bentonite avant et après purification

Le volume des micro-pores, la surface spécifique des micro-pores, la surface externe, et la surface des méso-pores ont été déterminés par la méthode t-plot [120, 121].

Résultats et discussion

La différence entre la surface spécifique BET et la surface spécifique externe est désignée comme étant la surface spécifique des micro-pores. La taille des pores est déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption de l'azote (méthode BJH).

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote des échantillons de bentonite avant et après purification sont présentées sur la **figure 33**. Le **tableau 6** récapitule les propriétés texturales déduites de ces isothermes.

Tableau 6. 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 micro-pores | 12,32 | 29 |
| | Surface spécifique cumulée par adsorption BJH des pores | 37,32 | 65,72 |
| | Surface spécifique cumulée par désorption BJH des pores | 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 micro-pores par t-plot | 0,005528 | 0,013482 |
| | Volume de pore cumulé par adsorption BJH des pores | 0,088548 | 0,141826 |
| | Volume des pores cumulé par désorption BJH des pores | 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 46,55 m²/g et un volume micro-poreux de $6,46 \times 10^{-3}$ ml/g. On peut dire que ces propriétés sont insuffisantes pour l'utilisation de cette bentonite comme matériau adsorbant.

La différence observée entre les valeurs des surfaces spécifiques BET et Langmuir s'explique par les hypothèses posées de chaque modèle. Ainsi, le modèle de Langmuir repose sur trois hypothèses: l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ; tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme; il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Tandis que l'hypothèse de BET repose sur la formation de multicouches, les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interactive qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules sorbées. Dans ce modèle, les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante.

Résultats et discussion

La différence des volumes et des diamètres des pores s'explique aussi par le fait que l'isotherme de désorption dans la détermination de la distribution de la taille des pores est influencée par la forme des pores (bouteille d'encre, ...), quand la pression est réduite, le liquide s'évaporera des larges pores, mais les pores ayant des canaux étroits restent remplis, ce qui donne des valeurs différentes de la taille des pores par les deux branches d'adsorption.

La bentonite purifiée et sodifiée présente une surface spécifique ($88,88 \text{ m}^2/\text{g}$) plus importante que celle de la bentonite brute ($46,55 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette différence observée après sodification est provoquée par l'échange cationique et l'élimination des impuretés [122].

*RMN MAS du silicium

Le spectre du silicium peut donner des informations sur la structure de la bentonite avant et après modification. Les déplacements chimiques en RMN Mas du silicium sont très sensibles à l'environnement chimique de l'atome de silicium. En effet, les pics observés correspondent à un atome de silicium ayant pour voisins un nombre différent d'atomes d'aluminium Si-O-Al.

Le spectre RMN-MAS ^{29}Si (figure 34) montre un signal intense Si Q³(OAl) à -93 ppm correspondant au silicium tétraédrique, où chaque ion Si^{4+} est entouré par trois autres ions de silicium. La résonance à -110 ppm est attribuée à la silice SiO_2 amorphe Q⁴(OAl) [123, 124, 128, 129].

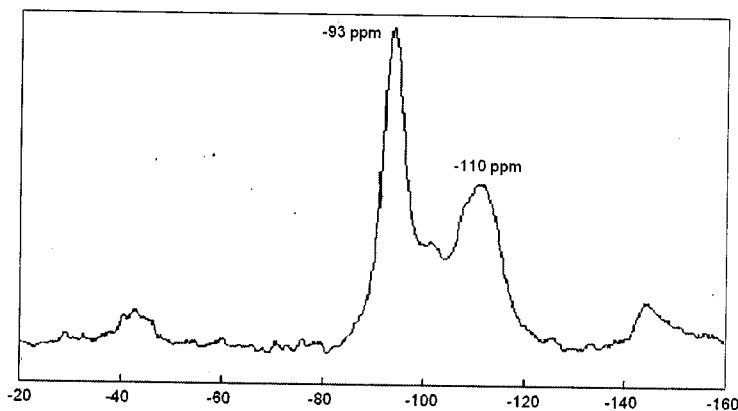


Figure 34. Spectres RMN-MAS ^{29}Si de la bentonite-Na

II.3.2. La bentonite modifiée

- Interaction diphosphonium-bentonite

On sait que le type d'arrangement obtenu dans les galeries est fortement dépendant de la concentration initiale en alkyl phosphonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. En fait, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première par les interactions

Résultats et discussion

chaîne/chaîne de type Van der Waals et suivant des lois d'adsorption classiques [3, 110]. D'après la structure chimique de notre modifiant « le sel diphosphonium », nous pouvons dire que les cations organiques remplacent les cations alcalins de l'argile de manière irréversible [13], car il possède un grand ion positivement chargé, et qu'il pourrait avoir de fortes interactions avec la surface du feuillet et puis atteindre des dimensions de galerie plus importante car il contient un noyau benzénique.

- pH des matériaux

Tableau 7. pH des diphosphonium -bentonites après filtration et séchage de 48 h sont donnés à T=27°C

| Bentonite modifiée | o.TPhPMB-bentonite | m.TPhPMB-bentonite | p.TPhPMB-bentonite |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| pH | 5,75 | 5,94 | 5,72 |

- Taux d'humidité

Tableau 8. Valeurs de taux d'humidité des bentonites modifiées en sel diphosphonium (ortho, meta , para)

| Bentonite modifiée | o.TPhPMB-bentonite | m.TPhPMB-bentonite | p.TPhPMB-bentonite |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Humidité (%) | 8,0 | 7,3 | 7,5 |

-Résultats DRX

Les DRX des bentonites (avant et après modification) ont été effectuées sur un diffractomètre de marque Philips avec $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. La diffraction $d(\text{\AA})$ a été calculée à partir de la largeur de la taille maximale en utilisant la loi de Bragg, de formule $\lambda = 2d \sin \theta$.

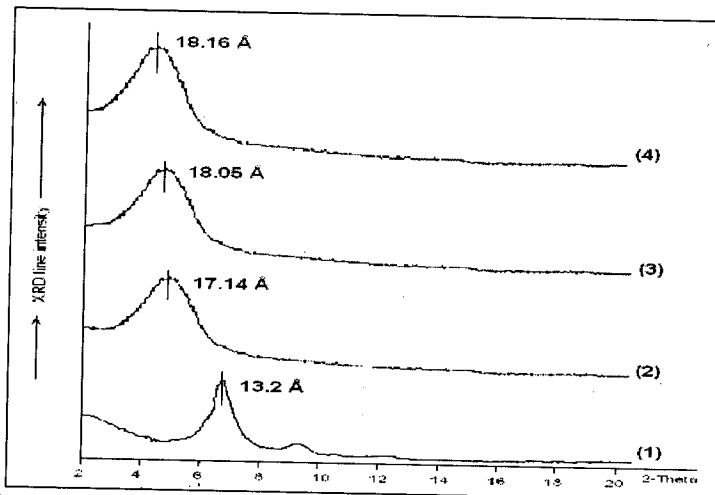


Figure 36. Les diffractogrammes de rayon X de la bentonite modifiée avec (p, m,o)TPhPMB

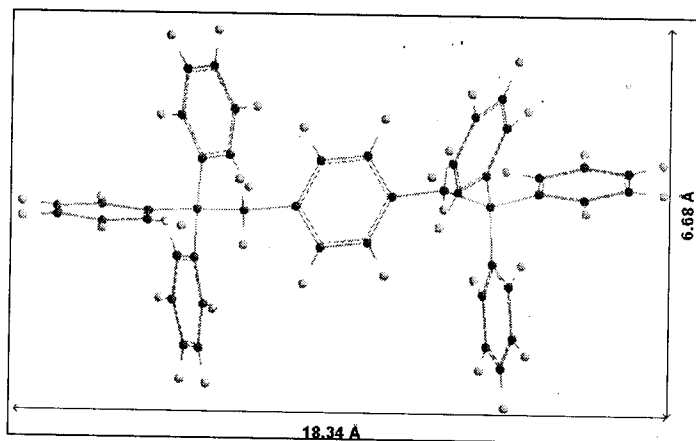
Résultats et discussion

- Bentonite sodique : ($2\theta = 6,7^\circ$) ($d = 13,2\text{Å}$) $n^\circ 1$
- o.TPhPMB-bentonite : ($2\theta = 5,15^\circ$) ($d = 17,14\text{Å}$) $n^\circ 2$
- m.TPhPMB-bentonite : ($2\theta = 4,89^\circ$) ($d = 18,05\text{Å}$) $n^\circ 3$
- p.PhPMB-bentonite : ($2\theta = 4,86^\circ$) ($d = 18,16\text{Å}$) $n^\circ 4$

Les modèles de DRX fournissent l'information très utile de la taille des galeries de la bentonite intercalée finale. Le succès des intercalations a été principalement vérifié en mesurant l'augmentation (d_{001}) des espacements basiques, un pontage interfoliaire se traduit par une bonne insertion des cations et par conséquent un grand espacement basal [20].

D'après le déplacement du pic de diffraction d'un angle de $6,7$ à $4,86$, ceci traduit un élargissement de l'espace inter lamellaire, c'est-à-dire l'augmentation de la distance entre les feuillets cristallins qui passe de $13,2\text{Å}$ jusqu'à $18,16\text{Å}$. Celui ci doit résulter de la pénétration du sel dans les galeries de l'argile conservant sa structure cristalline en feuillet, dont cette arrangement est stabilisé par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals [13, 112].

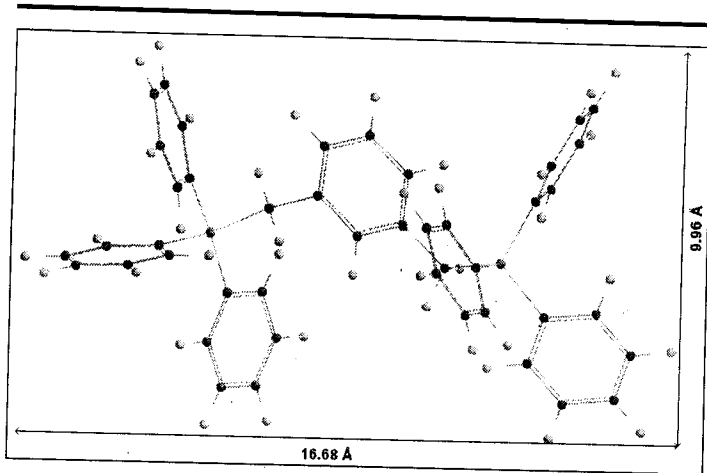
Les intercalations obtenues par l'utilisation des molécules de para diphosphonium sont plus importantes par rapport à celles obtenues par les molécules de méta diphosphonium et de l'ortho diphosphonium. Cette différence peut être expliquée par la taille des molécules et leur mode d'arrangement dans les galeries de la bentonite. La géométrie et le volume de la molécule influent directement sur la distance des feuillets intercalés de la bentonite. Plus le diamètre moléculaire est grand, plus l'intercalation est importante et la diffusion des produits dans les couches intercalaires est profonde. Les calculs des données géométriques de nos molécules après modélisation (figure 37) confirment les résultats obtenus par DRX. L'intercalation des couches de la bentonite est fonction des tailles des différentes molécules (para, méta et ortho).



(a)

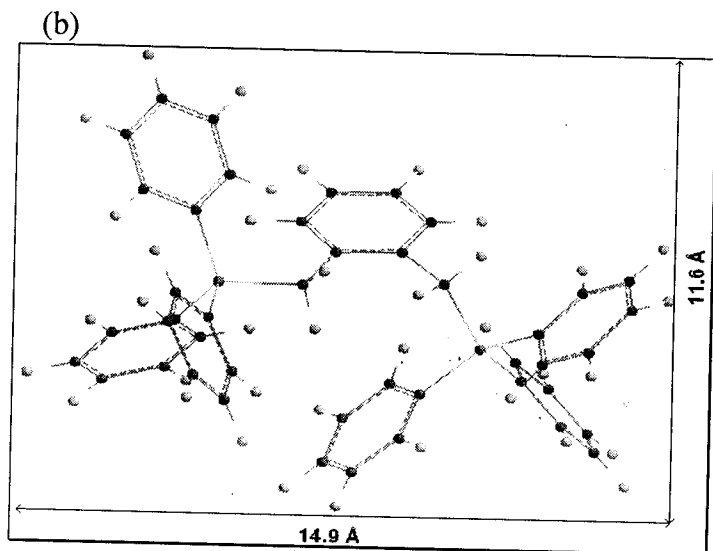
Sel de p.TPhPMB

Longueur : $18,34\text{Å}$
Largeur : $6,68\text{Å}$
Surface : $664,0\text{Å}^2$
Volume : $707,20\text{Å}^3$



Sel de m.TPhPMB

Longueur : 16,68 Å
 Largeur : 9,96 Å
 Surface : 703 Å²
 volume : 733 Å³



Sel d'o.TPhPMB

Longueur : 14,9 Å
 Largeur : 11,6 Å
 Surface : 693,82 Å²
 Volume : 732,27 Å³

(c)

Figure 37 (a,b,c). Calculs géométriques des molécules de tri phényles diphosphonium

- Spectres infrarouge à transformer de Fourier

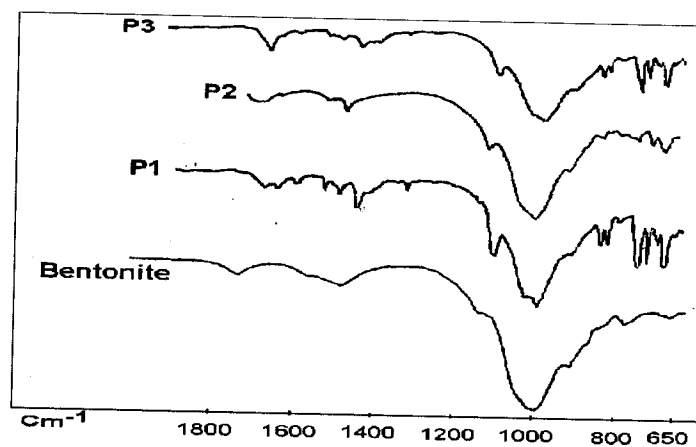


Figure 38. Les spectres IR-TF des bentonites avant et après modification.

(P1) p.TPhPMB-bentonite, (P2) m.TPhPMB-bentonite et (P3) o.TPhPMB-bentonite.

Résultats et discussion

Nous constatons d'après les spectres de la fig38 l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules organiques dans les échantillons de bentonites modifiées, confirmant la réalité de l'insertion des molécules des sels de diphosphonium dans les bentonites. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de ces molécules. Le tableau9 donne les bandes des bentonites modifiées relatives aux sels de diphosphonium.

Tableau 9. Bandes d'absorption IR des bentonites modifiées

| Produits | Déformation σ C-H(cm^{-1}) | Vibrations σ C-P(cm^{-1}) | Déformation σ CH ₂ (cm^{-1}) | Vibration σ C=C _{arm} (cm^{-1}) |
|--------------------|---|--|--|---|
| p.TPhPMB-bentonite | 708-846 | 1101 | 1317 | 1581 |
| m.TPhPMB-bentonite | 717-830 | 1108 | | 1560 |
| o.TPhPMB-bentonite | 734-846 | 1101 | 1290, 1360 | - |

- Les bandes entre $675-870 \text{ cm}^{-1}$ caractérisent la déformation des liaisons C-H des phényles. Ces bandes ont été observées juste pour les bentonites modifiées.
- Les bandes envers ($995-1024 \text{ cm}^{-1}$) sont attribuées à l'association des cations de diphosphonium avec la surface de la bentonite. La fréquence de vibration est dépendante de la force de blindage du minéral et de l'orientation spatiale et/ou la baisse de mouvement libre des molécules.
- Les bandes autour de 1100 cm^{-1} caractérisent les allongements de vibrations de la liaison C-P.
- Les bandes envers ($1231-1381 \text{ cm}^{-1}$) caractérisent la déformation des liaisons (CH₂).
- Les bandes situées entre ($1513-1581 \text{ cm}^{-1}$) sont attribuées aux allongements des vibrations de la double liaison C=C dans les noyaux aromatiques. Cette bande apparaît généralement entre 1500 et 1600 cm^{-1} .
- Les bandes entre 1450 et 1600 cm^{-1} , caractérisent l'allongement de vibration des liaisons avec les noyaux aromatiques.
- Les bandes entre 2850 et 2960 cm^{-1} sont toujours observées dans les spectres des bentonites modifiées. Elles peuvent être attribuées aux allongements de vibrations symétriques et asymétriques des groupes CH₂.
- Les bandes qui apparaissent envers 3037 cm^{-1} caractérisent les C-H aromatiques des diphosphoniums.

- RMN du solide

Afin de compléter les résultats obtenus grâce à l'analyse par DRX et à la spectroscopie infrarouge, nous avons réalisé une étude RMN des bentonites modifiées.

Les spectres de l'aluminium, du silicium et du phosphore sont utilisés pour répondre à quelques questions :

- La structure de la bentonite est-elle conservée après modification par les diphosphonium ?
- Existe-t-il une liaison entre la molécule immobilisée et le support ?
- Les déplacements chimiques observés en RMN de masse suffisent-ils pour prouver l'intercalation des feuillets de la bentonite ?
- Les déplacements chimiques observés en RMN de masse du phosphore après modification sont-ils caractéristiques de l'intercalation ?
- la différence des déplacements chimiques observée en RMN de l'aluminium entre la bentonite avant et après modification, est-elle liée à la présence d'un atome de phosphore à proximité, c'est-à-dire à la présence de la molécule phosphorée immobilisée ?

* Par RMN de masse (^{31}P)

Les spectres RMN de masse (^{31}P) ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AVANCE 400 Ultrashield fonctionnant à 10 MHz avec une haute puissance de polarisation en utilisant deux niveaux de puissance de proton pour le CP et le découplage. Les conditions suivantes ont été appliquées : temps de relaxation 5 s, longueur d'impulsion de ^1H 90° est de 3.8 μs , d'impulsion de contact de 1 ms, et la fréquence de rotation 10000 Hertz. Les échantillons ont été placés dans un rotor de ZrO_2 (diamètre de 2 mm).

Les spectres RMN du phosphore ne donnent aucune réelle information sur la structure des matériaux mais ils indiquent seulement la présence de la molécule au sein du matériau et le déplacement chimique peut sans doute donner des informations supplémentaires sur l'environnement du phosphore dans la bentonite.

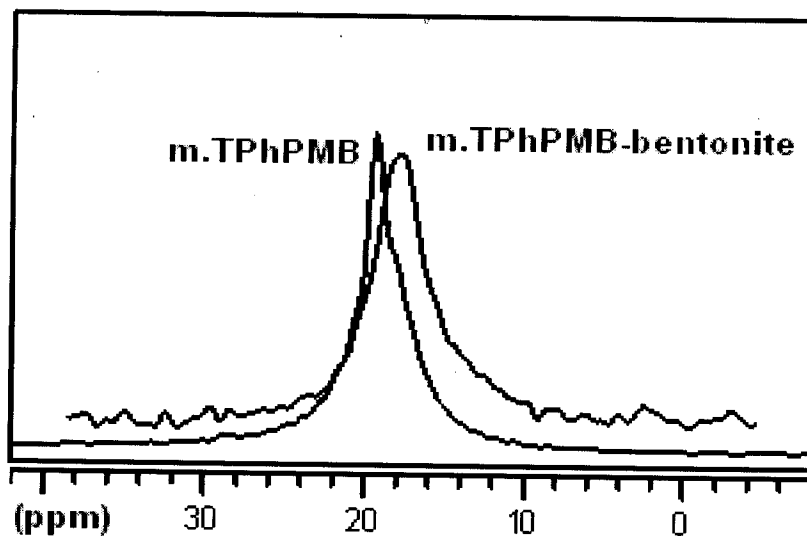
Les différentes bentonites modifiées ainsi que les isomères de sels de diphosphonium utilisés ont été caractérisés par RMN de masse du phosphore 31. Les résultats montrent que l'insertion des chaînes du sel de phosphonium s'est établie dans le solide. Les déplacements chimiques semblent varier selon la nature de la molécule intercalée. Le pic de phosphore dans les bentonites modifiées apparaît presque à la même position que le signal de phosphore dans les sels de diphosphonium sous forme d'un seul pic large envers (16,73 ppm – 31,27 ppm), et légèrement décalé vers des valeurs plus basses (approximativement 1-3 ppm). Par exemple, le

Résultats et discussion

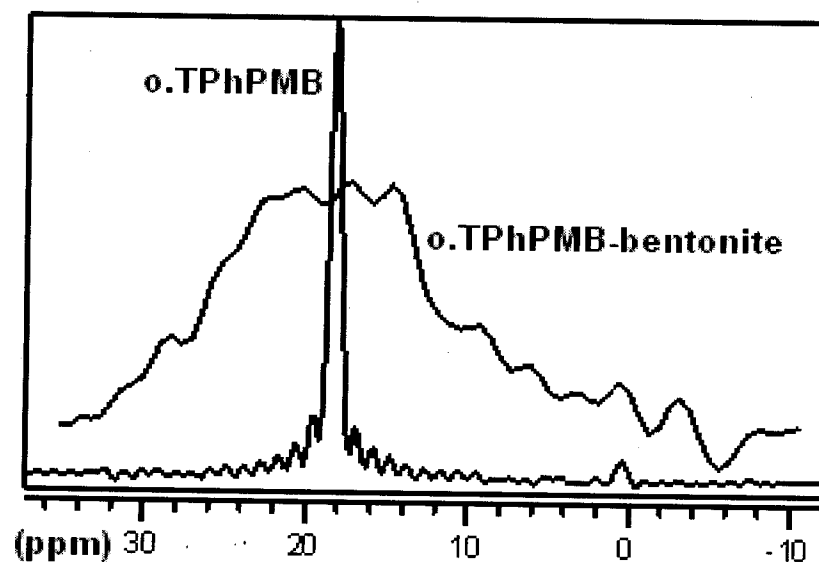
signal apparaissant à 20,04 ppm dans le spectre RMN de ^{31}P correspond au phosphore du sel p.TPhPMB, alors que dans la bentonite modifiée par le p.TPhPMB, il apparaît à 16,73 ppm (tableau10).

Tableau 10. Les résultats de la spectroscopie RMN de ^{31}P : pour les sels de diphosphonium et pour les bentonites modifiées. (vitesse de rotation = 10 kHz)

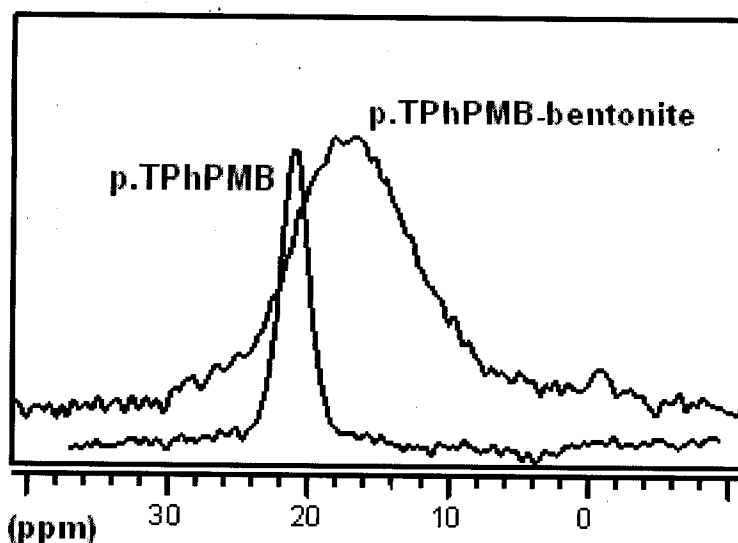
| Signal (ppm) | p.TPhPMB | p.TPhPMB-bentonite | m.TPhPMB | m.TPhPMB-bentonite | o.TPhPMB | o.TPhPMB-bentonite |
|--------------|----------|--------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|
| | 20,04 | 16,73 | 19,34 | 18,18 | 18,22 | 17,99 |



(d)



(e)



(f)

Figure 39 (d, e, f). Les spectres RMN de masse (^{31}P) des bentonites modifiées et leurs sels correspondants.

Les signaux observés pour les bentonites modifiées quel que soit le spectre sont larges. Cette largeur est sans doute due à la présence de plusieurs sites phosphorés.

***RMN MAS du silicium**

Les spectres des bentonites modifiées montrent que la structure a subi des modifications et n'est plus aussi bien organisée qu'avant la modification. Un exemple de spectres RMN-Mas ^{29}Si des bentonites modifiées est montré dans la figure 40.

Le spectre RMN-Mas ^{29}Si de bentonite-p. TPhMPB montre un signal intense envers -100 ppm correspondant au silicium tétraédrique (décalage de 7 ppm par rapport à la bentonite avant modification) et un autre pic à -110 ppm attribué à la silice amorphe. Par contre, aucun autre pic n'est présent sur le spectre RMN qui indiquerait la présence d'une liaison Si-O-P. La RMN du silicium étant très sensible à l'environnement de cet atome, un pic correspondant à une telle liaison devrait être visible.

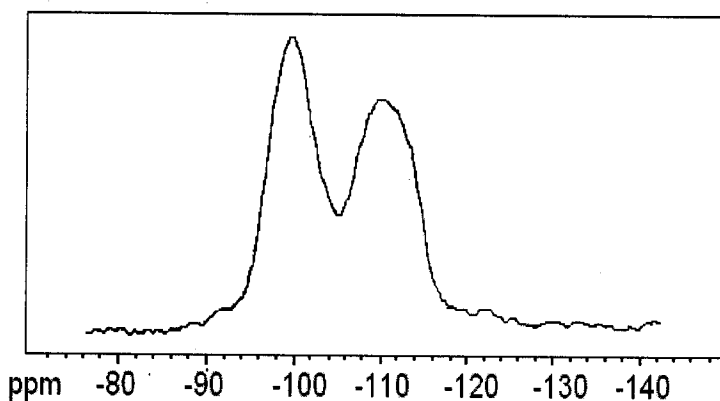


Figure 40. Spectre RMN-Mas ^{29}Si de bentonite-p.TPhMPB

- Analyse thermique gravimétrique (ATG)

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

La quantité de produit de phosphonium intercalée dans la bentonite peut être déduite à partir des courbes ATG. Les figures suivantes montrent les résultats d'analyse ATG de la bentonite, les sels de diphosphonium et les bentonites modifiées.

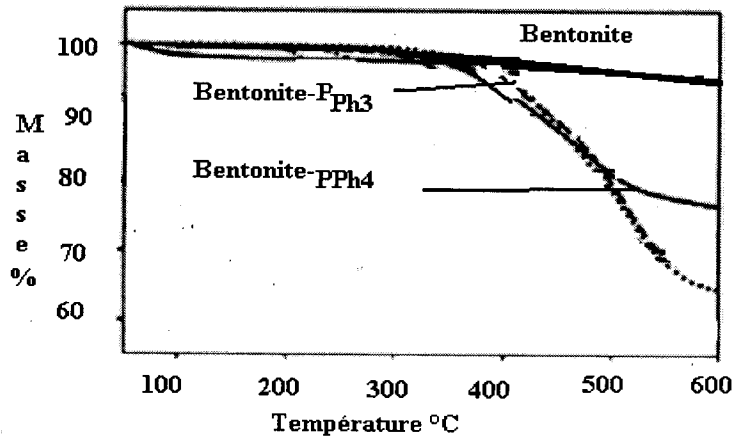
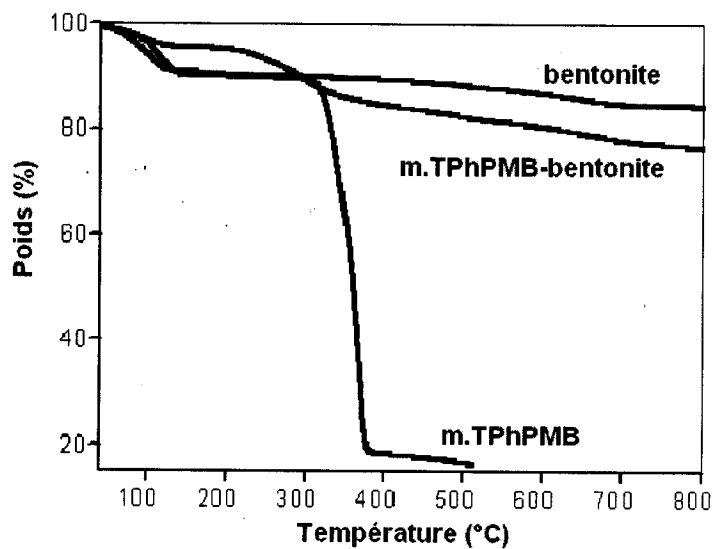


Figure 42. Courbes dérivées des ATG pour organobentonite modifié par des agents tensioactifs correspondants



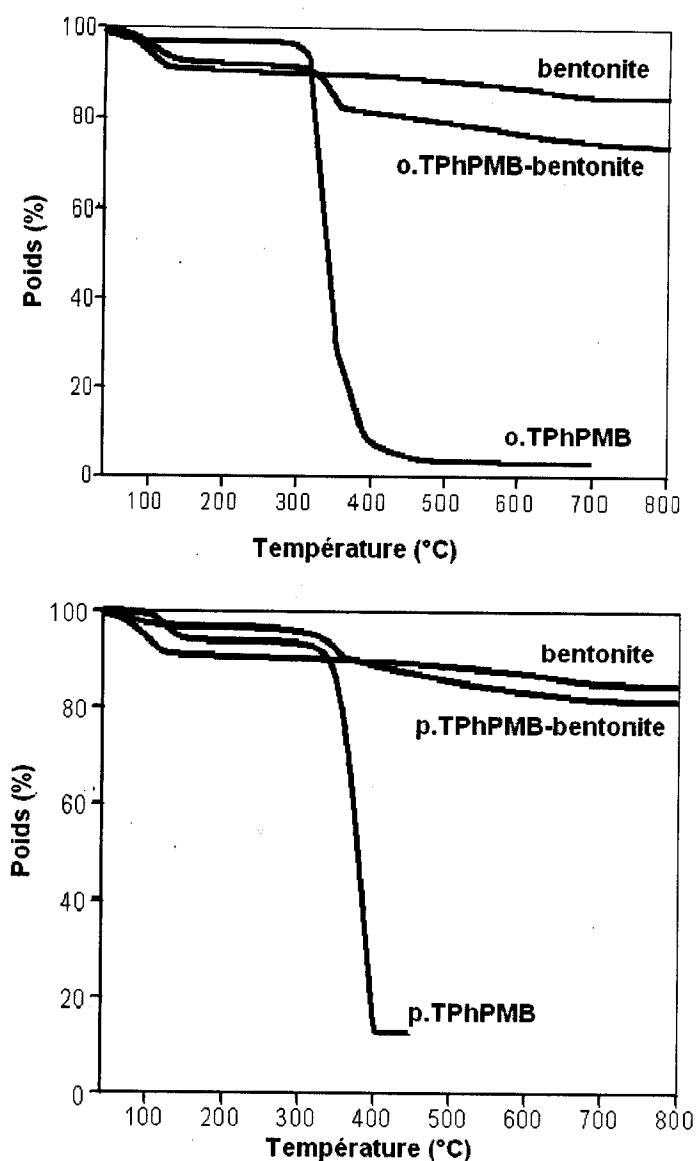


Figure 43. Courbes dérivées des ATG pour organobentonites modifiées avec des agents tensioactifs correspondants

Dans les courbes ATG des bentonites modifiées, l'existence de la perte en poids s'explique par la présence du tensioactif à l'intérieur de la bentonite. Et d'après les courbes dérivées des ATG pour organobentonite modifiée par des agents tensioactifs phosphonium et diposphonium, on remarque que la bentonite modifiée par les sels diposphoniums reflète une meilleure stabilité thermique par rapport à la bentonite modifiée en mono phosphonium.

En ce qui concerne la courbe de bentonite, la perte en poids est de 2,6% de 40 –140 °C et la perte en poids de 8,0% est apparue de 350 à 800 °C. La première est due à l'évaporation des molécules d'eau présentes dans la couche intercalaire de la bentonite, et la seconde est liée au déplacement des molécules d'eau du cristal.

Résultats et discussion

Pour ce qui est des courbes de produits de diphosphonium, la perte en poids était d'environ 0,6% qui est due à la désorption de l'eau. La grande perte du poids de (90%) a été montrée à la température de 300–400°C, qui est liée à la décomposition thermique du produit.

On remarque que la quantité de perte en poids à 350°C pour l'organo-bentonite était plus grande que celle de la bentonite, qui est due à la décomposition du résidu de carbone du produit de diphosphonium; alors que la teneur réelle du matériaux organique perdue pendant le chauffage était toujours inférieure à la quantité supplémentaire. La perte de poids pour les bentonites modifiées autour de 370°C était probablement due à la décomposition thermique des molécules libres d'agent tensioactif qui n'ont pas été adsorbées, d'où la décomposition maximale de l'agent tensioactif qui s'est produite à 350 °C. Ainsi on peut déduire que cette différence de température est due à l'effet protecteur de la bentonite vis à vis du sel, la résistance stérique autour de l'atome de phosphore, et de ce fait empêche les réactions de décomposition [107].

Tableau 11. Pourcentage des produits intercalés dans la bentonite modifiée

| Echantillon | Produits intercalés (% en poids dans l'échantillon) |
|--------------------|--|
| p.TPhPMB-bentonite | 10,40 |
| m.TPhPMB-bentonite | 8,20 |
| o.TPhPMB-bentonite | 5,74 |

D'après le tableau 11, on remarque que la perte en poids de p.TPhPMB-bentonite était plus grande que celle de m.TPhPMB-bentonite par 2,20% et que celle d'o.TPhPMB-bentonite par 4,66% ; signifiant que la quantité du p.TPhPMB échangée dans les couches intercalaires des bentonites était plus grande que celle du m.TPhPMB et de l'o.TPhPMB échangés (calculé à partir de la différence entre la perte du poids de l'organobentonite et de la bentonite). Ceci est dû au fait que plus est petit le volume, plus la diffusion profonde des produits de phosphonium par la couche intercalaire est facile [113, 114]. On déduit alors que les effets géométriques du sel diphosphonium jouent un rôle important dans l'intercalation de la bentonite. On déduit clairement que le composé para est meilleur que le méta qui est meilleur que l'ortho en termes de capacité d'adsorption.

III. ETUDE D'ADSORPTION DES COLORANTS SUR LES BENTONITES

III.1. La bentonite sodique

III.1.1. Cinétique d'adsorption des colorants sur la bentonite sodique

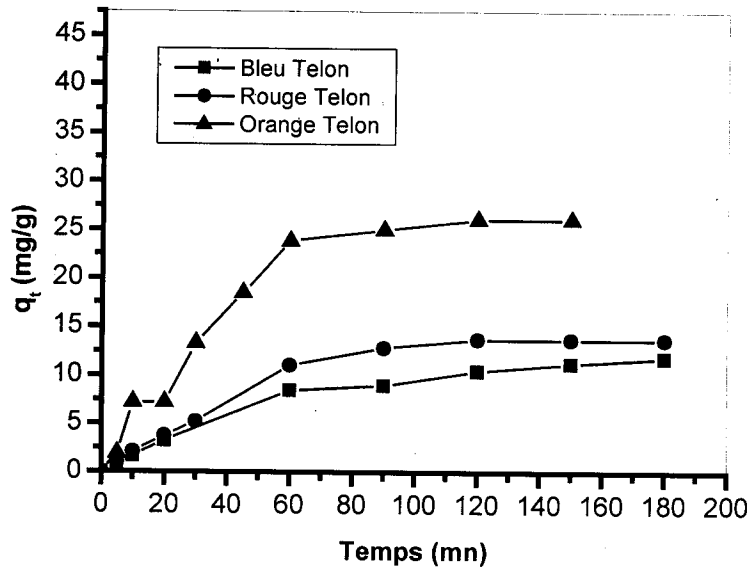


Figure 44. Cinétique d'adsorption des trois colorants sur la bentonite-Na

Les cinétiques d'adsorption des colorants sur la bentonite présentent les mêmes allures, par une forte capacité d'adsorption dès les premières minutes de contact colorant-bentonite, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. A l'équilibre, la bentonite sodique fixe d'avantage l'Orange Telson que le Rouge Telson et le Bleu Telson, d'où les temps de contacts sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 12. Résultats obtenus à l'équilibre

| Colorants | Quantité adsorbée (mg/g) | Temps d'équilibre (mn) |
|---------------|--------------------------|------------------------|
| Orange Telson | 26,33 | 120 |
| Rouge Telson | 13,91 | 180 |
| Bleue Telson | 11,92 | 150 |

Cette différence d'adsorption des colorants peut être due aux caractéristiques des solutés, en terme de taille moléculaire ou de polarité, de la solubilité, et de l'hydrophobie

L'adsorption des colorants étudiés dépend surtout de la nature de la molécule organique (taille, structure, ...). La différence entre les quantités adsorbées peut être aussi fonction de l'acidité des colorants.

Résultats et discussion

* Détermination des constantes de vitesse à partir des modèles cinétiques du premier et de pseudo second ordre

La cinétique d'adsorption est une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité de l'adsorption. Divers modèles cinétiques ont été proposés par la recherche de différents groupes où l'adsorption a été traitée en tant que premier ordre ou un pseudo-deuxième-ordre. Les constantes de vitesse d'adsorption des colorants sur la bentonite pour le premier et le pseudo second ordre sont déterminées graphiquement en portant:

* $\text{Log}(q_e - q_t)/q_e$ en fonction du temps pour la détermination de K_v , pour le premier ordre

* t/q_t en fonction du temps pour la détermination de K' , pour le pseudo second ordre.

La figure 45 ainsi que le tableau 13, présentent les constantes de vitesse du premier ordre obtenus de l'adsorption des colorants par la bentonite sodique.

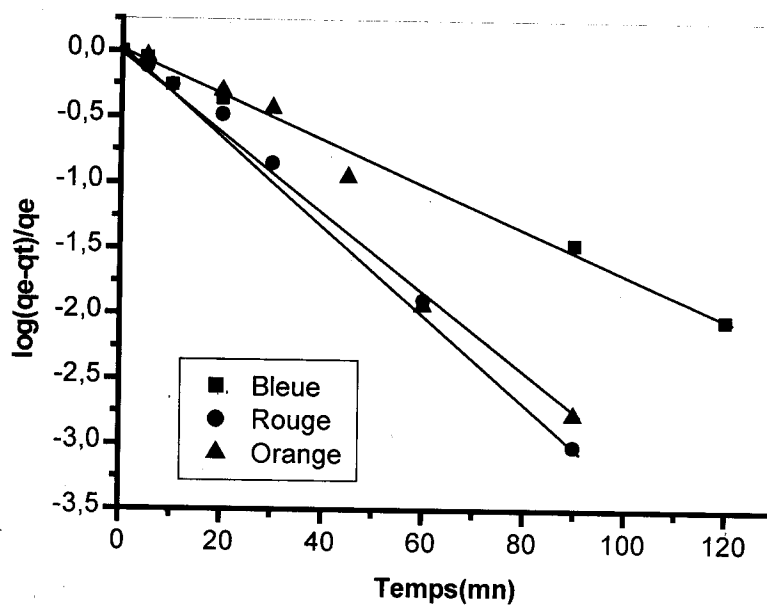


Figure 45. Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de l'adsorption des colorants par la bentonite sodique.

Tableau 13. Les constantes de vitesse du premier ordre

| Colorants | K_v (mn^{-1}). | R^2 |
|--------------|-----------------------------|-------|
| Rouge Telon | 0,037 | 0,998 |
| Bleue Telon | 0,0381 | 0,997 |
| Orange Telon | 0,074 | 0,970 |

La figure 46 ainsi que le tableau 14, présentent les constantes de vitesse du pseudo second ordre obtenus de l'adsorption des colorants par la bentonite sodique.

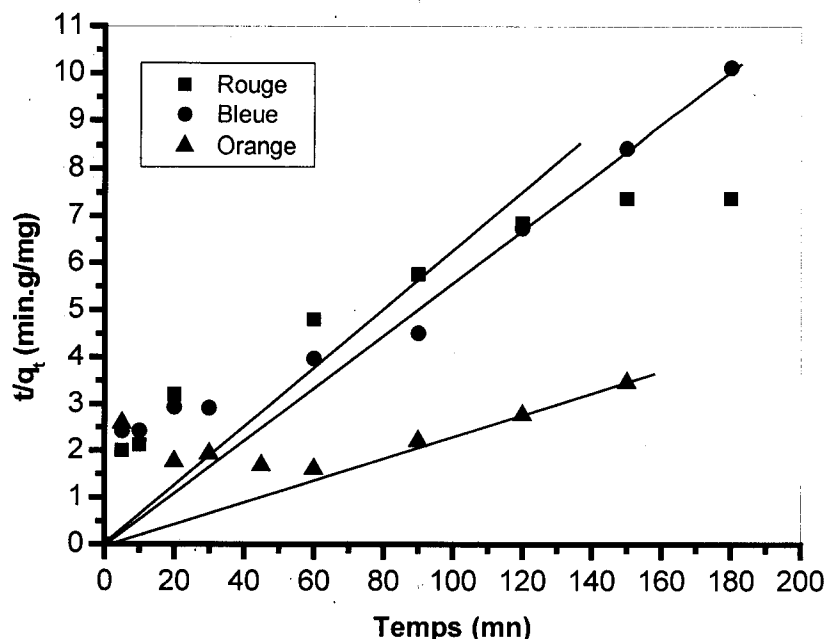


Figure 46. Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par la bentonite sodique

Tableau14. Les constantes de vitesse du second ordre :

| colorants | q _e (mg/g) | K'(min.g/mg) | R ² |
|--------------|-----------------------|--------------|----------------|
| Rouge Telon | 21,64 | 0,0058 | 0,94 |
| Bleu Telon | 27,03 | 0,0047 | 0,97 |
| Orange Telon | 76,92 | 0,00042 | 0,71 |

D'après les coefficients de corrélation montrés sur le tableau 14; il s'avère que le modèle du 1^{er} ordre pour les trois colorants est plus fiable que celui du second ordre .

* Détermination des constantes de vitesse à partir de l'équation de L'Agergreen

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - K t / 2,3 \quad (20)$$

La figure 47 montre l'allure de Log (q_e - q_t) en fonction du temps.

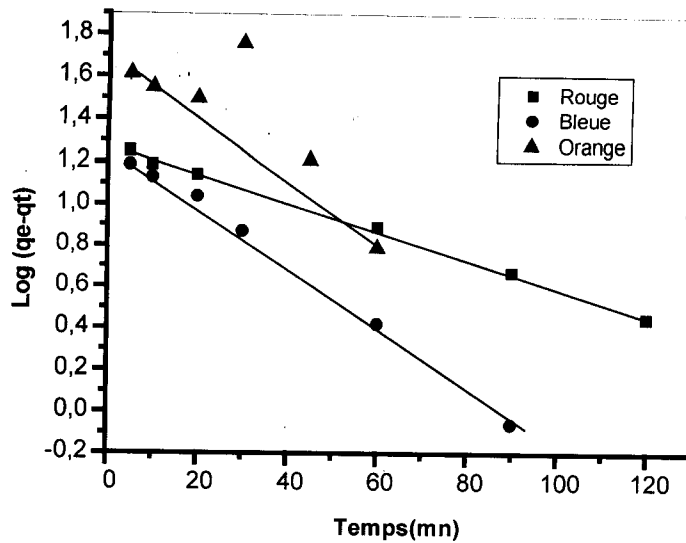


Figure 47. Détermination des constantes de vitesse de l'adsorption des colorants par la bentonite sodique selon Lagergreen

Les constantes de vitesse de l'adsorption des trois colorants sur la bentonite sodique ont été également déterminées en utilisant l'équation de Lagergren (Eq.20) :

Les constants de vitesse pour les trois colorants sont comme suit :

$$K_{\text{orange-bentonite}} = 0,029 \text{ mn}^{-1}$$

$$K_{\text{rouge-bentonite}} = 0,015 \text{ mn}^{-1}$$

$$K_{\text{bleu-bentonite}} = 0,0067 \text{ mn}^{-1}$$

D'après les résultats obtenus, l'équation cinétique de Lagergreen est vérifiée pour les trois colorants, ainsi on peut déduire que la bentonite a une capacité d'adsorption pour les colorants.

* Influence de la température sur la cinétique d'adsorption

Pour étudier l'effet de la température sur la cinétique d'adsorption des colorants par la bentonite sodique, nous avons choisi les températures suivantes : 21, 36, 46 et 56 °C.

Les résultats obtenus sur les figures 48, 49 et 50 indiquent que l'augmentation de la température provoque une diminution dans les capacités d'adsorption des colorants à l'équilibre.

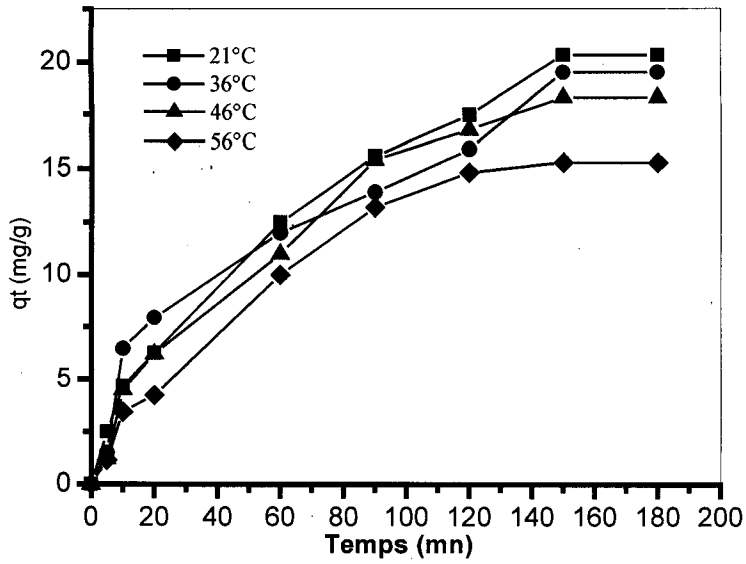


Figure 48. Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du rouge de Telo sur la bentonite sodique.

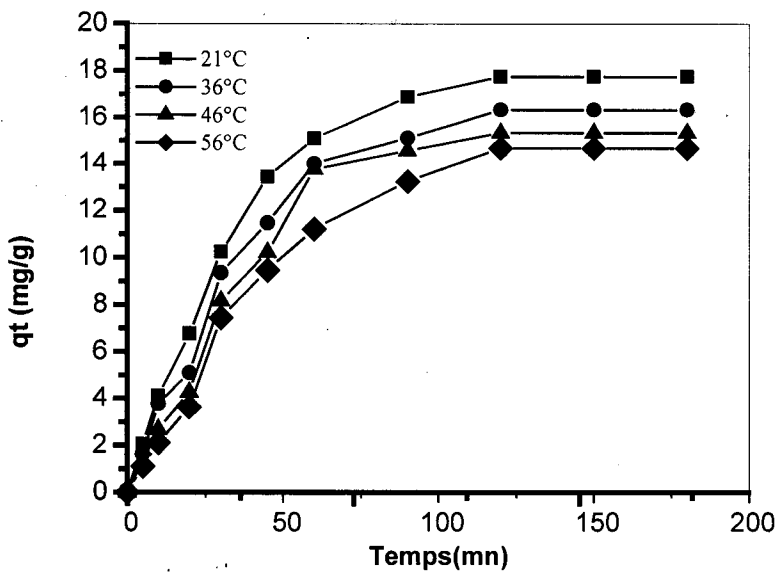


Figure 49. Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du Bleu Telo sur la bentonite sodique.

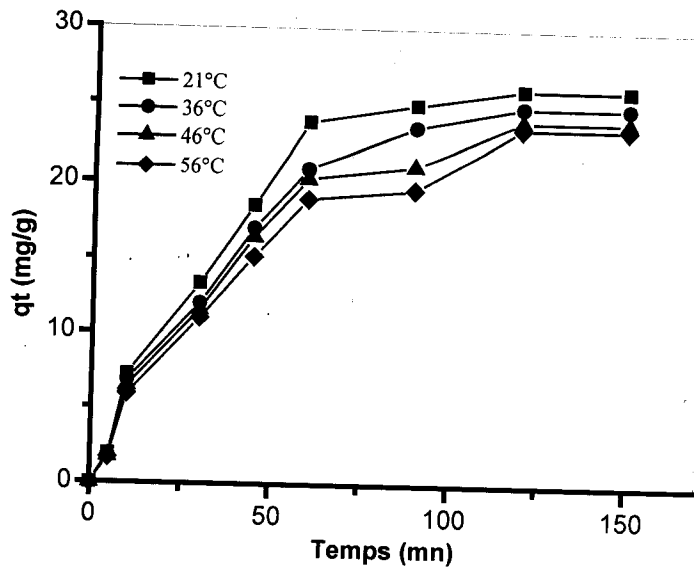


Figure 50. Effet de la température sur la cinétique d'adsorption de l'Orange Telon sur la bentonite sodique.

La température du milieu est un paramètre important qui influence la capacité d'adsorption. 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.

Pour les trois colorants, la température n'a pas d'influence sur les temps d'équilibres. Par contre, une diminution dans la capacité d'adsorption est constatée dans l'intervalle de températures 21–56°C.

On peut dire que le processus d'adsorption des trois colorants par la bentonite sodique est exothermique, et cela d'après Le Châtelier qui stipule que la quantité adsorbée à l'équilibre doit augmenter avec l'abaissement de la température.

Les résultats indiquent que l'adsorption dans notre cas est favorisée à de plus basses températures, ce qui est recommandé pour un processus exothermique. C'est en partie en raison d'un affaiblissement dans les forces attractives.

III.1.2. Détermination des paramètres thermodynamiques

L'importance de l'énergie de sorption peut donner une idée sur le type de sorption. Deux types principaux d'adsorption peuvent se produire: adsorptions physique et chimique.

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

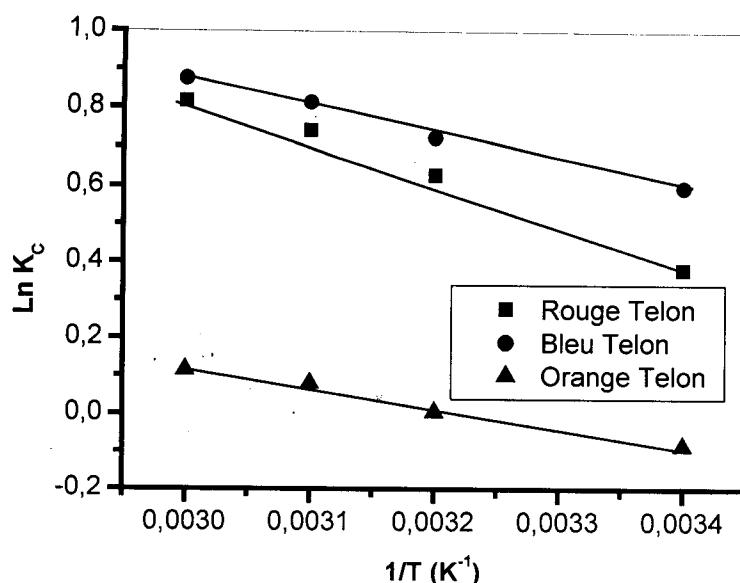


Figure 51. Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption des colorants par la bentonite sodique.

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 sodique.

Tableau 15. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants par la bentonite sodique

| Colorants | $\Delta H(\text{Kcal/mol})$ | $\Delta S(\text{cal.mol}^{-1}/\text{K})$ | R^2 |
|--------------|-----------------------------|--|-------|
| Rouge Telon | -1,99 | -7,42 | 0,949 |
| Bleu Telon | -1,42 | -6,01 | 0,98 |
| Orange Telon | -1,031 | -3,33 | 0,99 |

Les valeurs négatives de ΔH confirment que l'adsorption des colorants sur la bentonite est exothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur suggèrent l'existence d'une adsorption physique qui mettrait en jeu des forces d'attraction faibles de types Van Der Waals ; des liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyles. Le changement standard négatif d'entropie (S_0) correspond à une diminution dans le degré de liberté de l'espèce adsorbée.

III.1.3. Evolution du pH lors de l'adsorption

Parallèlement à l'étude cinétique de l'adsorption des trois colorants, nous avons suivi l'évolution du pH des solutions au cours de l'adsorption.

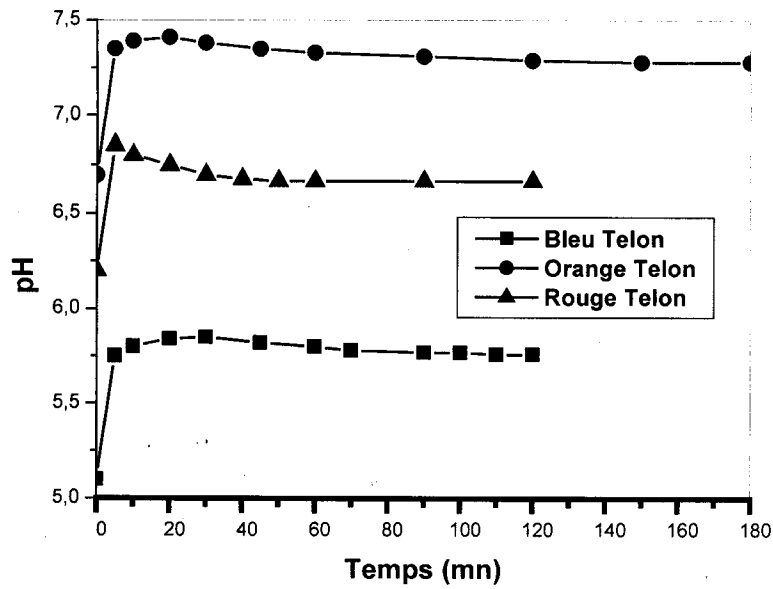


Figure 52. Evolution du pH des colorants en présence de la bentonite sodique

Une augmentation dans les valeurs de pH des solutions est constatée au court du premier temps d'adsorption des colorants sur la bentonite sodique. Cela est dû sûrement au caractère basique de la bentonite et pour prouver cela, nous avons suivi l'évolution du pH d'une solution (eau distillée plus bentonite- Na^+) dans les mêmes conditions opératoires que précédemment.

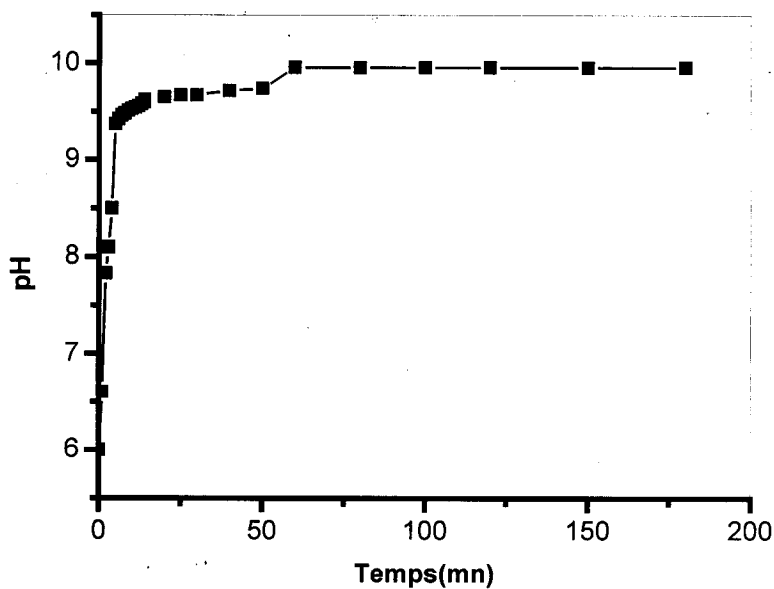


Figure 53. Evolution du pH de l'eau distillée en présence de la bentonite sodique

Résultats et discussion

Une augmentation très rapide du pH initial de l'eau distillée dès les premières minutes de contact avec la bentonite (le pH atteint 9.96 après 60 mn) peut être expliquée par l'échange entre les ions H^+ de l'eau distillée et les espèces basiques de la bentonite, adsorption des ions H^+ pour neutraliser la surface de la bentonite.

III.1.4. Les isothermes d'adsorption

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).

Pour un couple adsorbant-adsorbât donné, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration. L'isotherme d'adsorption se présente en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à température constante.

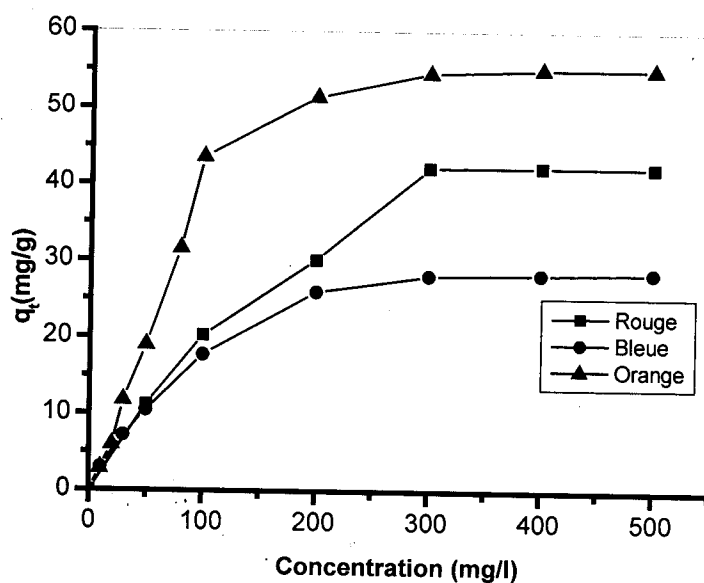


Figure 54. Isotherme d'adsorption des colorants par la bentonite sodique à $T=21^{\circ}C$.

Selon la structure et les propriétés chimiques des trois colorants, on peut dire que la rétention de ces colorants se fait par formation des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau de la couche intercalaire.

Nous observons que les isothermes d'adsorption des trois colorants ont la même allure, la quantité du colorant augmente plus au moins rapidement pour de faibles concentrations, puis s'atténue pour atteindre un plateau d'équilibre.

Pour la modélisation des isothermes d'adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich, caractérisant la formation d'une monocouche. Cette modélisation nous permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption.

*Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogènes spécifiques de l'adsorbant. La forme linéaire de l'équation de Langmuir est :

$$C_e/q_e = f(C_e)$$

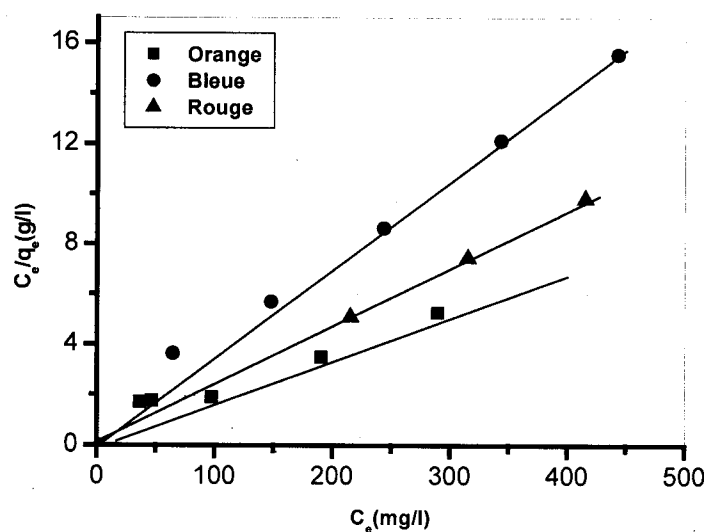


Figure 55. Modélisation des isothermes d'adsorption des colorants par la bentonite sodique selon le modèle de Langmuir

Tableau 16. Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption des colorants par la bentonite sodique

| Colorants | q_m (mg/g) | b (l/mg) | R^2 |
|--------------|--------------|------------|-------|
| Rouge Telon | 42.31 | 0.014 | 0.98 |
| Bleu Telon | 29.85 | 0.051 | 0.99 |
| Orange Telon | 62.5 | 0.027 | 0.98 |

La linéarité des isothermes d'adsorption des trois colorants par la bentonite sodique est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation. Les valeurs de q_m confirment l'affinité d'adsorption des colorants sur la bentonite sodique. Dans l'ordre q_m (Orange Telon) $>$ q_m (Rouge Telon) $>$ q_m (Bleu Telon).

*Modèle de Freundlich

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

Les résultats de l'essai de modélisation des isothermes d'adsorption des trois colorants par la bentonite sodique selon le modèle de Freundlich sont montrés sur le tableau 17 et la figure 57.

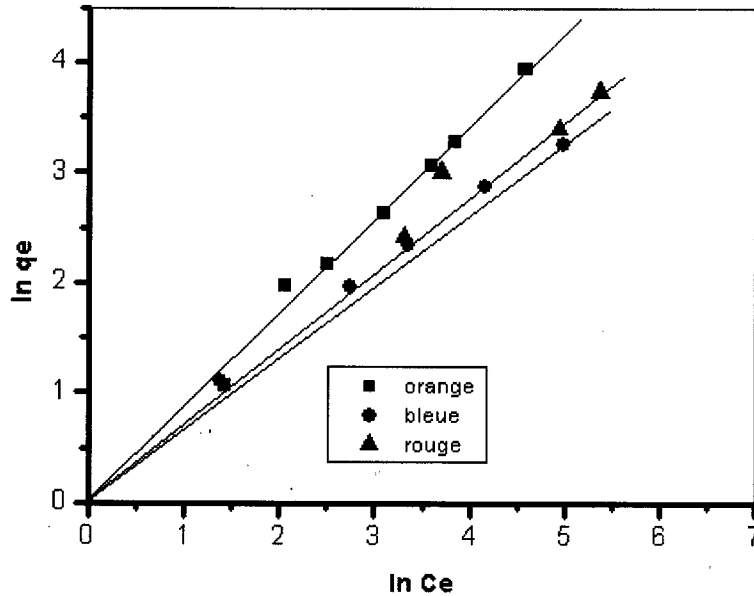


Figure 57. Modélisation des isothermes d'adsorption des colorants par la bentonite sodique selon le modèle de Freundlich

Tableau 17. Les paramètres de Freundlich l'adsorption des colorants par la bentonite sodique

| Colorants | n | K(mn ⁻¹) | R ² |
|--------------|-------|----------------------|----------------|
| Rouge Telon | 0,748 | 1,239 | 0,983 |
| Bleu Telon | 0,553 | 1,352 | 0,982 |
| Orange Telon | 0,635 | 1,247 | 0,982 |

D'après les coefficients de corrélation R², nous déduisons que le modèle de Freundlich est aussi adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption des colorants dans ce domaine de concentration [64].

III.2. Les bentonites modifiées

Le traitement organique utilisé pour la modification des bentonites est l'échange cationique par des sels de diphosphonium. Les sels de diphosphonium synthétisés permettraient de rendre la surface de la bentonite réactive vis-à-vis des milieux organiques. Le but de cette partie de travail est de préparer de nouvelles matrices adsorbantes à la fois hydrophobes et organophiles avec une bonne résistance thermique. Notre étude consiste à prouver l'efficacité de la bentonite modifiée par le sel diphosphonium (ortho, meta, para) dans l'amélioration des propriétés de sorption de la bentonite vis à vis des colorants qui sont classés parmi les produits les plus toxiques dans le monde.

III.2.1. Cinétique d'adsorption des colorants sur les bentonites modifiées

L'adsorption des colorants par les bentonites modifiées est réalisée dans les mêmes conditions de temps et de température que par la bentonite sodique. La cinétique d'absorption des colorants soit pour la bentonite sodique ou les bentonites modifiées est la même, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre ne change pas.

* Evolution du pH

Nous avons suivi l'évolution du pH des solutions (colorant + bentonite) au cours de l'adsorption des colorants par les bentonites modifiées. Les résultats sont présentés sur les figures 58, 59 et 60.

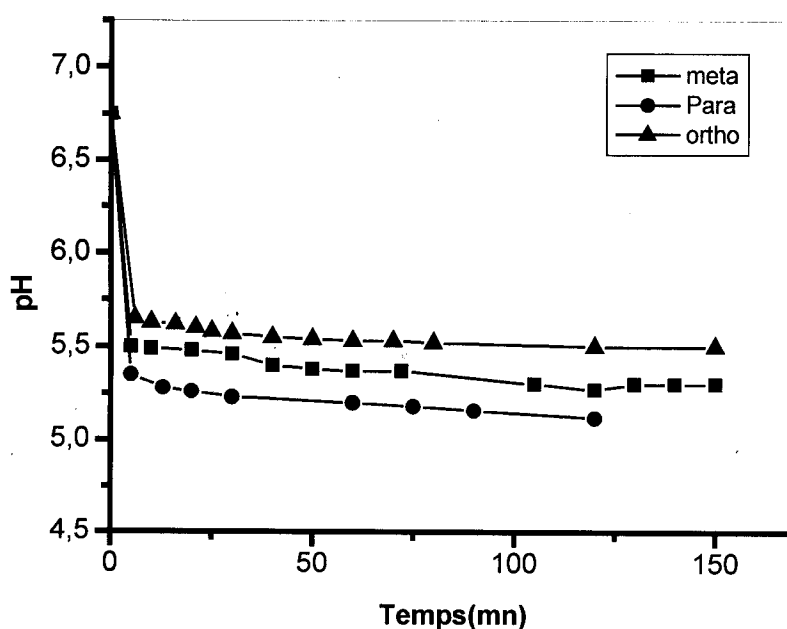


Figure 58. Evolution du pH du Rouge Telon en présence des différentes bentonites

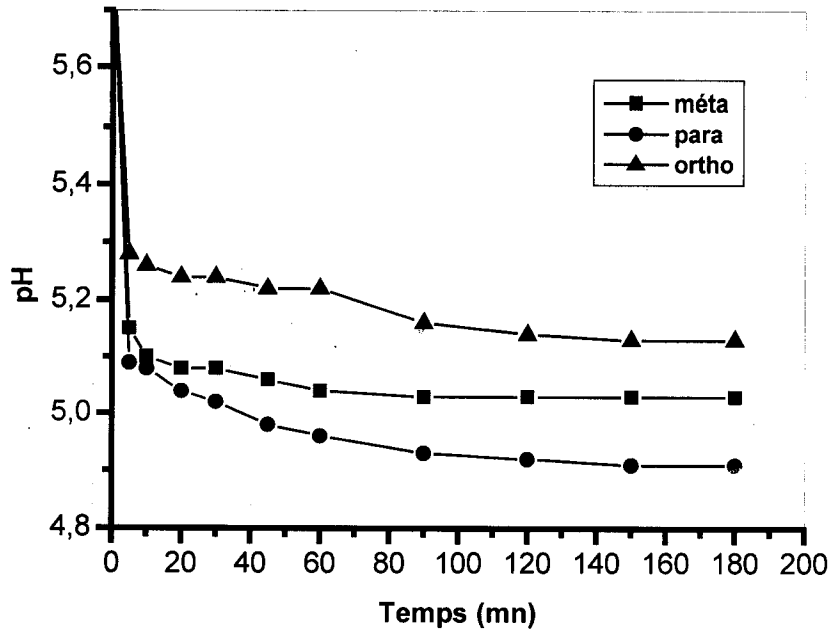


Figure 59. Evolution du pH du Bleu Telon en présence des différentes bentonites

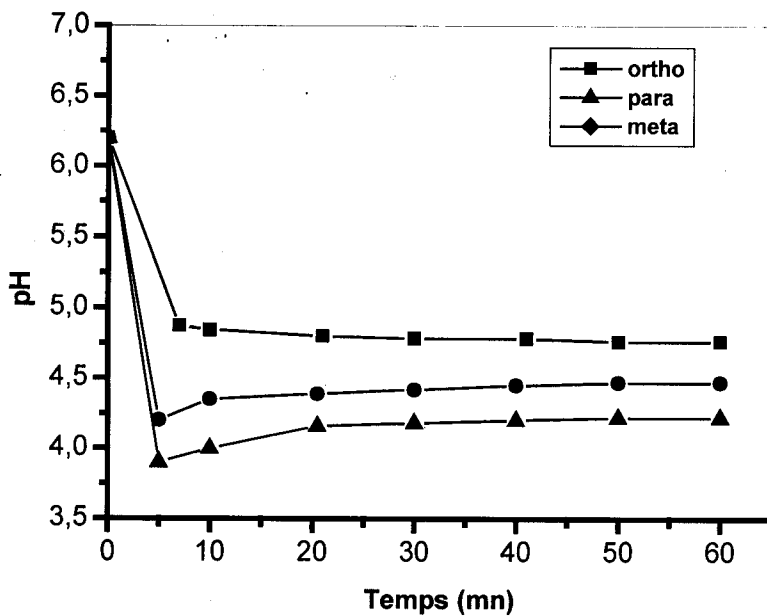


Figure 60. Evolution du pH de l'Orange Telon en présence des différentes bentonites

Nous remarquons une diminution très rapide et immédiate dans les valeurs du pH jusqu'à ce qu'elles se stabilisent après 10 minutes de contact et cela pour les trois colorants. Cette diminution de pH peut être interprétée par l'acidité des bentonites modifiées additionnées, et

Résultats et discussion

par la déprotonation des groupements acides du sel diphosphonium présentent à la surface de la bentonite, qui sera ensuite transférés dans la solution afin de réaliser l'adsorption.

La stabilité rapide de pH après quelques minutes de contact montre que l'équilibre est rapidement atteint. Les réactions (adsorption ou désorption) entre les protons et les emplacements extérieurs hydroxylés sont connues comme des réactions très rapides [115].

III.2.2. Les isothermes d'adsorption

Les équilibres d'adsorption des colorants Rouge Telon, Bleu Telon et l'Orange Telon par les 3 types de bentonites modifiées par les sels de diphosphonium (ortho, méta et para) consistent à établir les isothermes d'adsorption.

L'établissement des isothermes d'adsorption des colorants par les adsorbants est réalisé à 21°C, par la mise en contact des solutions de colorants avec les bentonites pour une durée suffisante pour atteindre l'équilibre.

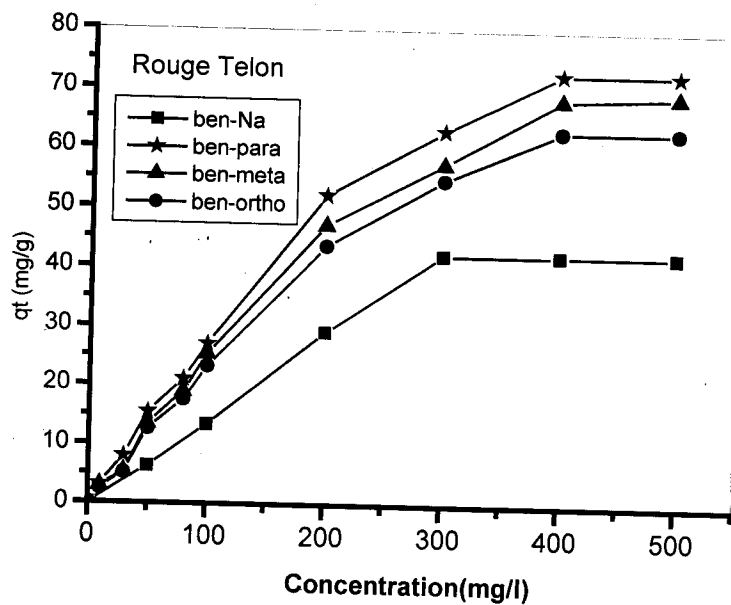


Figure 61. Isotherme d'adsorption du Rouge Telon sur la bentonite modifiée (ortho, meta, para)

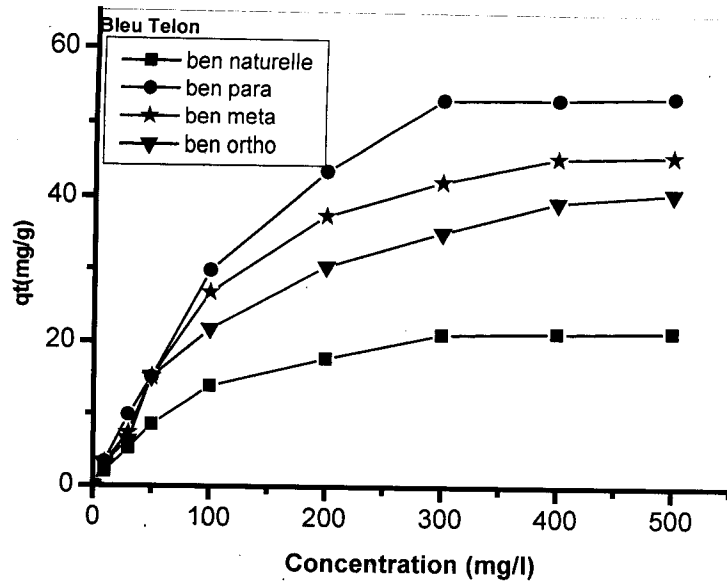


Figure 62. Isotherme d'adsorption du Bleu Telon sur la bentonite modifiée (ortho, meta, para)

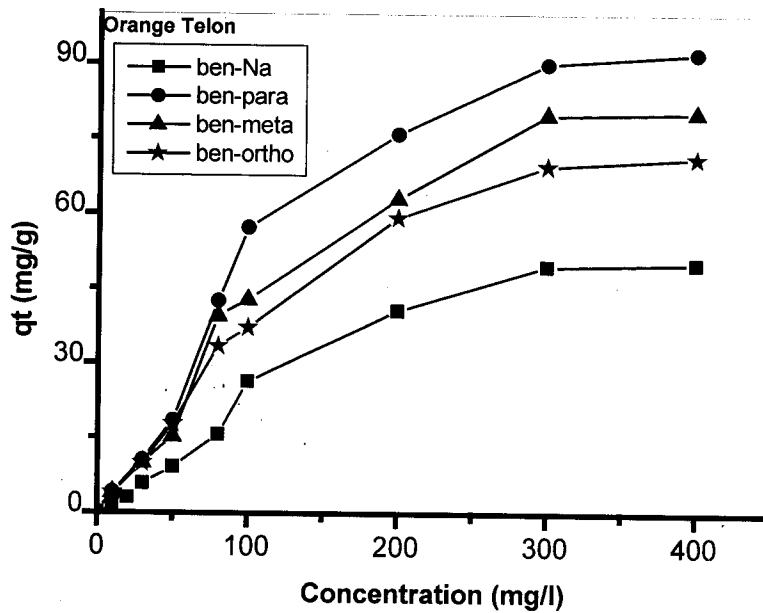


Figure 63. Isotherme d'adsorption de l'Orange Telon sur la bentonite modifiée (ortho, meta, para)

D'après les résultats, on observe que l'isotherme d'adsorption des colorants Rouge Telon, Bleu Telon et l'Orange Telon sur les 4 adsorbants suivent pratiquement la même allure, dont la quantité adsorbée du colorant sur la bentonite modifiée augmente plus ou moins rapidement pour de faibles concentrations en solution, puis s'atténue pour atteindre un plateau correspondant à la saturation des sites d'adsorption.

Résultats et discussion

Par rapport à la bentonite sodique, les rendements d'adsorption des colorants par les bentonites modifiées sont meilleurs, cela revient au caractère hydrophobe et organophile des bentonites modifiées. Le tableau 18 montre une comparaison entre les rendements d'adsorption des trois colorants par la bentonite avant et après modification avec le TPhPMB.

Tableau 18. L'adsorption maximale des colorants par les bentonites sodique et modifiées

| Colorants | Orange Telon | Bleu Telon | Rouge Telon |
|---|--------------|------------|-------------|
| % d'adsorption par bentonite-Na | 27% | 14% | 21% |
| % d'adsorption par la bentonite modifiée avec le para diphosphonium | 56% | 29% | 49,1% |
| % d'adsorption par la bentonite modifiée avec le meta diphosphonium | 40,15% | 18% | 27% |
| % d'adsorption par la bentonite modifiée avec l'ortho diphosphonium | 34,1% | 16% | 25% |

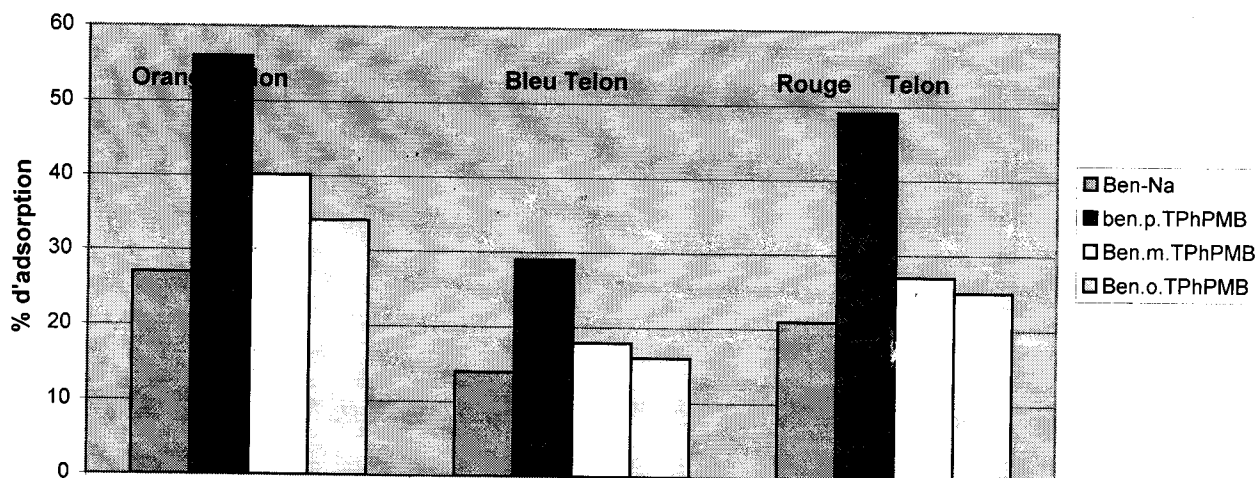


Figure 64. ¹Histogramme représentant ²l'adsorption maximale ³des colorants par les bentonite sodique et modifiée

L'adsorption des colorants textiles par la bentonite modifiée par le sel diphosphonium est largement plus favorable par rapport à la bentonite sodique. Donc il est bon de rappeler, à ce passage, que les complexes organo-argileux, se caractérisent par une grande capacité

d'adsorption. Dans ce cas précis, il se produit un échange cationique entre les cations interfoliaires facilement échangeables (généralement des ions Na^+), et les ions du sel diphosphonium qui provoquent un très fort espacement interfoliaire, dont on a la confirmation par SAZHNEY [116] ainsi que PATZKO [117], qui ont montré dans leurs études que l'adsorption des tensioactifs par les smectites qui se produise essentiellement dans les espacements interlamellaires [118] crée de nouveaux sites d'adsorption sur la surface externe de la montmorillonite en transformant le caractère initialement hydrophile à un caractère hydrophobe et organophile.

L'origine de ces variations dans l'intensité d'adsorption est expliquée par le recouvrement de la surface par les cations diphosphonium, conduisant vers une charge de surface de moins en moins négative, et en développant une augmentation dans l'interaction coulombique entre le solide et le soluté, à mesure de la fixation des composés anioniques [65].

Afin de comprendre les différentes capacités d'adsorption, selon le type d'argiles pontées, que la bentonite modifiée en para a un avantage par rapport à la rétention de ces colorants testés, Il faut reprendre la structure physico- chimique de celles-ci. L'analyse par la diffraction aux rayons X a montré que la matrice p. TPhPMB- bentonite : ($2\theta = 4,86^\circ$; $d = 18,16 \text{ \AA}$) se caractérise par de grands espacements basiques par rapport à la m.TPhPMB-bentonite ($2\theta = 4,89^\circ$, $d = 18,05 \text{ \AA}$) et o.TPhPMB-bentonite ($2\theta = 5,15^\circ$; $d = 17,14 \text{ \AA}$). Elle peut être aussi expliquée aussi par les différentes orientations des ions du sel de diphosphonium, ainsi par leurs degrés de liberté à l'intérieur de la couche intercalaire, et puis par les différents mécanismes (représentés ci-dessous) de leur fixation par des interactions chimiques (liaison ionique) entre le cation tensioactif diphosphonium et la surface chargée négativement, et de type physique qui mettent en jeu les forces de Van der Waals entre les chaînes hydrocarbonées hydrophobes et les ions métalliques interfoliaires qui assurent un grand espacement inter lamellaire de la bentonite en produisant une différence d'hydrophobie des argiles organiquement pontées [33].

III.2.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour modéliser les isothermes obtenues dans notre travail, nous avons choisi le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich, ainsi ça nous a permis de déterminer la capacité maximale d'adsorption.

*Modèle de Langmuir

sel La modélisation des isothermes d'adsorption des trois colorants étudiés sur les bentonites modifiées par les sels de diphosphonium par le modèle de Langmuir a été réalisée suivant la forme linéaire $C_e/q_e = f(C_e)$.

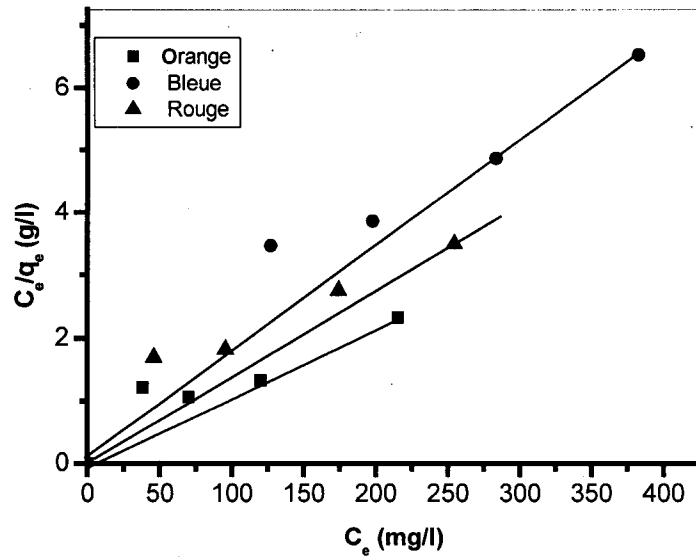


Figure 65. Modélisation des isothermes d'adsorption des colorants par la bentonite modifiée par le para diphosphonium selon le modèle de Langmuir

Tableau 19. Les constantes de Langmuir pour l'adsorption des colorants par la bentonite modifiée en para

| Colorant | qm(mg/g) | b(l/g) | R ² |
|--------------|----------|--------|----------------|
| Rouge Telon | 84,03 | 0,020 | 0,95 |
| Bleu Telon | 62,5 | 0,027 | 0,97 |
| Orange Telon | 109,89 | 0,024 | 0,92 |

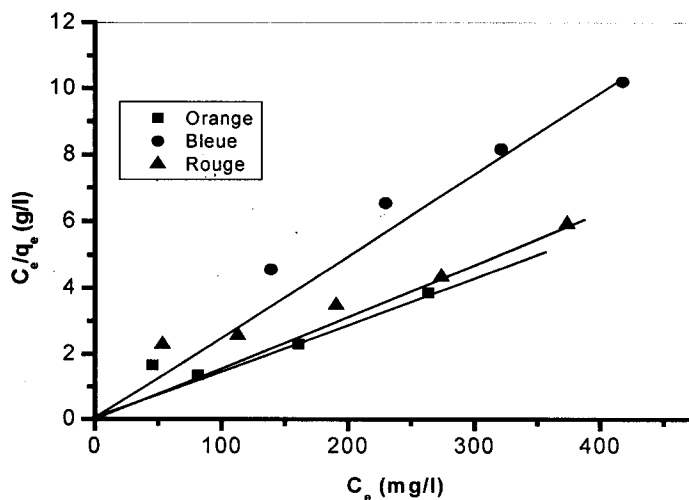


Figure 66. Modélisation des isothermes d'adsorption des colorants par la bentonite modifiée par l'ortho diphosphonium selon le modèle de Langmuir

Résultats et discussion

Tableau 20. Les constantes de Langmuir pour l'adsorption des colorants par la bentonite modifiée en ortho

| Colorant | $q_m(\text{mg/g})$ | $b(\text{l/g})$ | R^2 |
|--------------|--------------------|-----------------|-------|
| Rouge Telon | 71,42 | 0,0178 | 0,96 |
| Bleu Telon | 41,66 | 0,039 | 0,99 |
| Orange Telon | 76,92 | 0,031 | 0,95 |

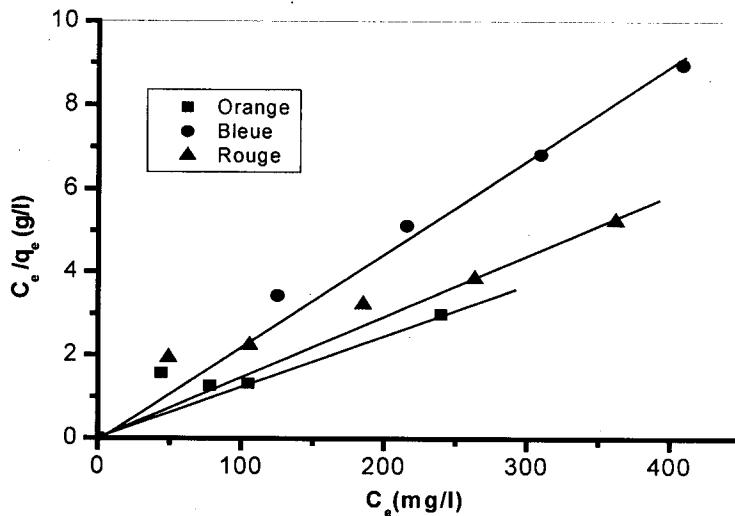


Figure 67. Modélisation des isothermes d'adsorption des colorants par la bentonite modifiée par le méta diphosphonium selon le modèle de Langmuir

Tableau 21. Les constantes de Langmuir pour l'adsorption des colorants par la bentonite modifiée en méta

| Colorant | $q_m(\text{mg/g})$ | $b(\text{l/g})$ | R^2 |
|--------------|--------------------|-----------------|-------|
| Rouge Telon | 78,74 | 0,018 | 0.96 |
| Bleu Telon | 47,51 | 0,062 | 0.99 |
| Orange Telon | 100 | 0,023 | 0.92 |

La linéarité des isothermes d'adsorption des colorants par les bentonites modifiées est assez satisfaisante vu les valeurs des coefficients de corrélation. Mais d'après les valeurs de la constante «b», on peut dire que le modèle de Langmuir est peu adéquat pour une bonne description des ces isothermes d'adsorption.

* Modèle de Freundlich

Les résultats des essais de modélisation des isothermes d'adsorption des colorants sur les bentonites modifiées selon le modèle de Freundlich sont représentés sur les figures 68, 69 et 70.

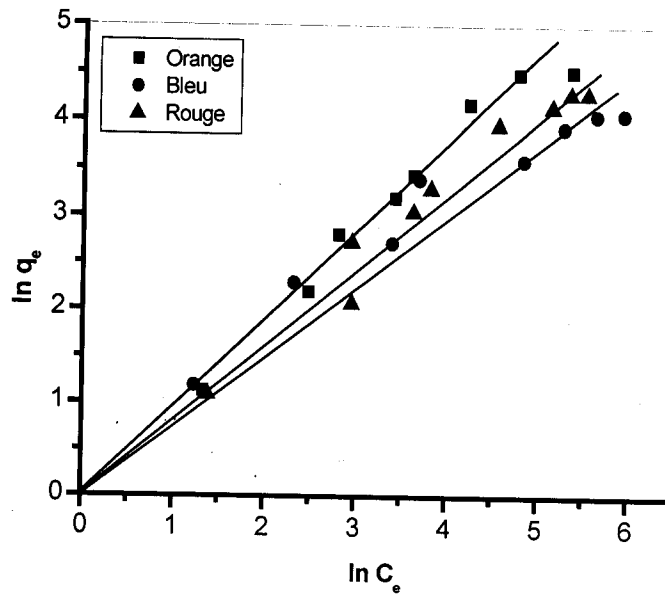


Figure 68. Modélisation des isothermes d'adsorption des colorants sur la bentonite modifiée par le para diphosphonium selon Freundlich

Tableau 22. Les constantes de Freundlich pour l'adsorption des colorants par la bentonite modifiée en para

| Colorant | n | K | R ² |
|--------------|-------|-------|----------------|
| Rouge Telon | 0,908 | 1,049 | 0,991 |
| Bleu Telon | 0,672 | 1,471 | 0,979 |
| Orange Telon | 0,804 | 1,043 | 0,990 |

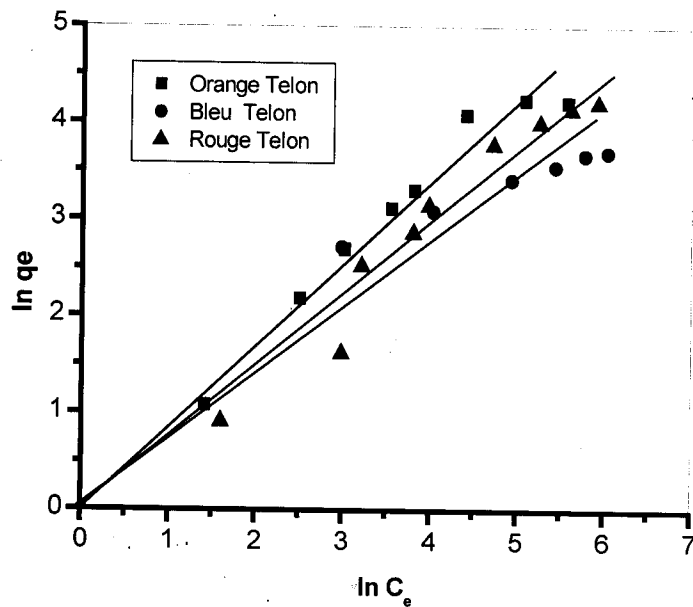


Figure 69. Modélisation des isothermes d'adsorption des colorants sur la bentonite sodifiée par l'ortho diphosphonium selon le modèle de Freundlich

Résultats et discussion

Tableau 23. Les constantes de Freundlich pour l'adsorption des colorants par la bentonite modifiée en ortho

| Colorant | n | K | R ² |
|--------------|--------|-------|----------------|
| Rouge Telon | 0,820 | 1,096 | 0,989 |
| Bleu Telon | 0,6005 | 1,449 | 0,96 |
| Orange Telon | 0,773 | 0,86 | 0,98 |

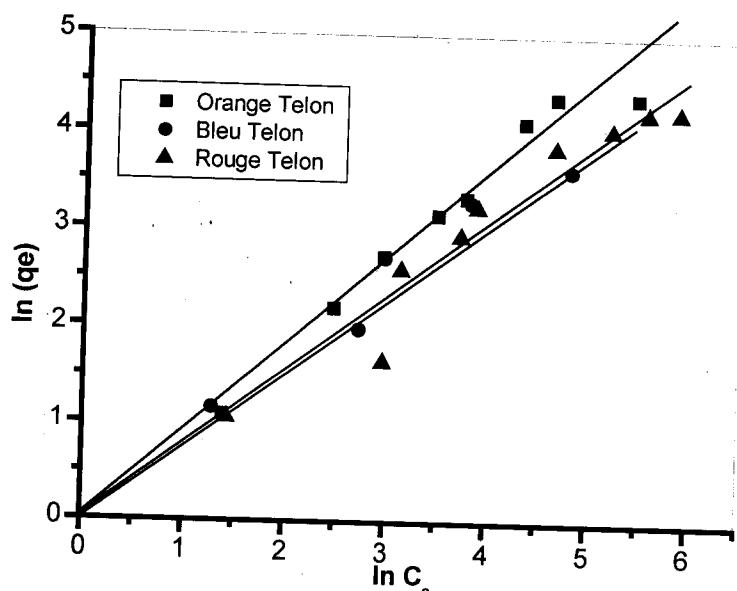


Figure 70. Modélisation des isothermes de l'adsorption des colorants sur la bentonite modifiée par le méta diphosphonium selon Freundlich.

Tableau 24. Les constantes de Freundlich pour l'adsorption des colorants par la bentonite modifiée en méta

| Colorant | n | K | R ² |
|--------------|-------|-------|----------------|
| Rouge Telon | 0.878 | 1.02 | 0.98 |
| Bleu Telon | 0.777 | 1.102 | 0.98 |
| Orange Telon | 0.769 | 0.973 | 0.98 |

D'après les coefficients de corrélation (R^2), nous déduisons que le modèle de Freundlich peut être aussi adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption des colorants sur les bentonites modifiées dans le domaine des concentrations étudiées.

Tableau 25. Les constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption des colorants par la bentonite modifiée.

| | Modèle de Langmuir | | | Modèle de Freundlich | | |
|--------------------|--------------------|-----------|-------------|----------------------|-----------|-------------|
| | Rouge b | Bleu b | Orange b | Rouge K | Bleu K | Orange K |
| o-TPhPMB-bentonite | 0,0178 | 0,039 | 0,031 | 1,096 | 1,449 | 0,86 |
| m-TPhPMB-bentonite | 0,018 | 0,062 | 100 | 1,02 | 1,102 | 0,973 |
| p-TPhPMB-bentonite | 0,020 | 0,027 | 0,024 | 1.049 | 1.471 | 1.043 |

D'après le tableau 25 récapitulatif, on peut dire que du fait de la complexité physique et chimique de la surface, il est difficile d'envisager un seul type de site d'adsorption.

L'équation de Langmuir n'aboutit pas à modéliser le système étudié. Cet écart au modèle de Langmuir tient aux hypothèses simplificatrices du modèle qui considère qu'aucune interaction n'existe entre les ions adsorbés et la surface du solide, en supposant un comportement idéal de la surface des solides avec une intensité d'adsorption constante et identique pour tous les sites. Il a été observé expérimentalement que les variations dans l'intensité d'adsorption avec le recouvrement de la surface par le tensioactif sel diphosphonium sont expliquées par la charge de surface négative décroissante à mesure de la fixation des colorants anioniques. A ce phénomène viennent s'ajouter les interactions de nature coulombienne et chimique entre les groupes de surface chargés voisins qui ne favorisent pas la fixation de nouvelles entités anioniques.

Il apparaît alors plus judicieux de recourir à l'approche de l'adsorption "multi-sites" de Langmuir ou au modèle de Freundlich qui traite le solide comme une surface hétérogène [64].

III.3. Adsorption des colorants par la bentonite d'ammonium

Dans le but de comparer la capacité d'adsorption de nos bentonites modifiées par les sels de diphosphonium avec la capacité des bentonites modifiées par des sels d'ammonium et dans le but de voir l'influence de l'espacement des espaces intercalaires de la bentonite sur la capacité d'adsorption des colorants, nous avons étudié l'adsorption des trois colorants par la bentonite modifiée par le sel de chlorure d'ammonium (ADMB).

Les isothermes d'adsorption sont obtenues dans les mêmes conditions opératoires que pour l'adsorption par (bentonites-TPhPMB). Les résultats sont présentés sur les figures 71,72 et 73.

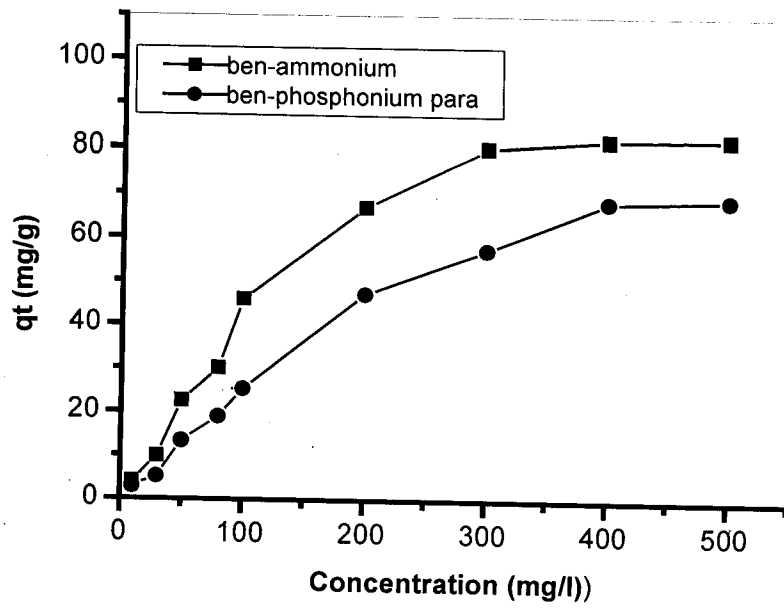


Figure 71. Adsorption du colorant rouge Telon par la ben-ammonium et la ben - diphosphonium

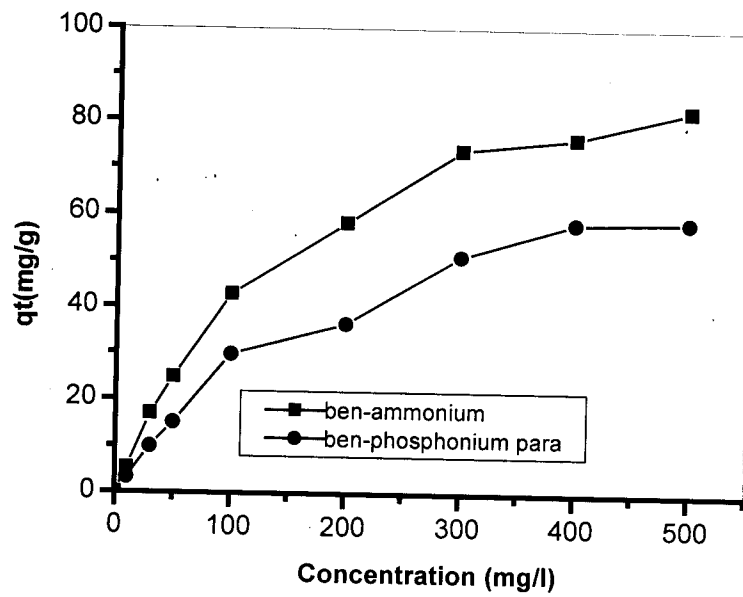


Figure 72. Adsorption du colorant bleu Telon par la ben-ammonium et la ben - diphosphonium

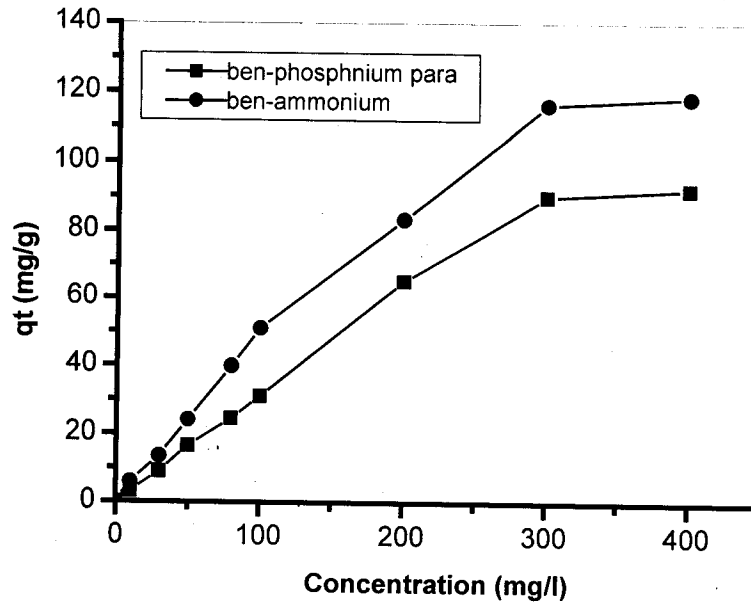


Figure 73. Adsorption du colorant Orange Telson par la ben-ammonium et la ben - diphosphonium

Pour les trois colorants, les capacités d'adsorption obtenues par l'utilisation des bentonites modifiées par le sel d'ammonium sont plus importantes que par rapport à celles modifiées par les sels de phosphonium.

Les causes principales de cette amélioration dans les capacités d'adsorption sont :

- Les sels d'ammonium sont des tensioactifs qui permettent de donner à la surface des bentonites un caractère hydrophobe et organophile plus intéressant que par rapport aux sels de phosphonium. Le caractère hydrophobe des bentonites modifiées permet une meilleure fixation des colorants anioniques.
- L'espacement des interfeuillettes entre les couches de la bentonite est plus important dans la bentonite modifiée par le ADMB ($d = 32,92 \text{ \AA}$), cela permet un passage plus facile et une adsorption meilleure des molécules de colorants sur les surfaces de la bentonite.
- Malgré que l'intercalation des interfeuillettes obtenue par le pontage des sels de diphosphonium est moins importante que par rapport à l'intercalation avec le pontage du sel d'ammonium; l'avantage de l'utilisation des sels de diphosphonium est qu'ils sont très stables thermiquement d'où la possibilité d'opérer à des températures importantes, ce qui n'est pas le cas avec les sels d'ammonium qui sont instables à température élevée.

III.4. Influence des conditions opératoires sur la décoloration

La capacité d'adsorption des colorants par les bentonites est influencée par plusieurs paramètres physico-chimiques. Le pH de la solution constitue l'un des paramètres les plus importants qui influence le phénomène d'adsorption [90].

* Effet de pH

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique chargée, on distingue deux types de charge:

- Une charge permanente ou structurale de signe négatif liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} par Si^{4+} dans les tétraèdres ou Mg^{2+}/Fe^{2+} par Al^{3+} dans les octaèdres).
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu. D'après quelques études [107], il a été prouvé que les montmorillonites ont un comportement acido-basique lié aux réactions du proton (adsorption/désorption) sur les groupes extérieurs d'hydroxyle Si-O et Al-O situés aux bords et au long de la surface.

A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique: Les H^+ se lient davantage par rapport aux groupements OH^- , une charge positive se développe.

A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe: Les OH^- se lient davantage que H^+ et une charge négative se développe.

Pour étudier l'effet du pH de la solution sur l'adsorption des colorants anioniques par la bentonite modifiée par le para diphosphonium, nous avons ajusté le pH initial de la solution avant chaque opération d'adsorption; cela par l'ajout d'une quantité d'acide. Les valeurs de pH étudiés sont 1,0- 1,5 et 2,0 et les résultats obtenus sont montrés dans les figures 74, 75 et 76.

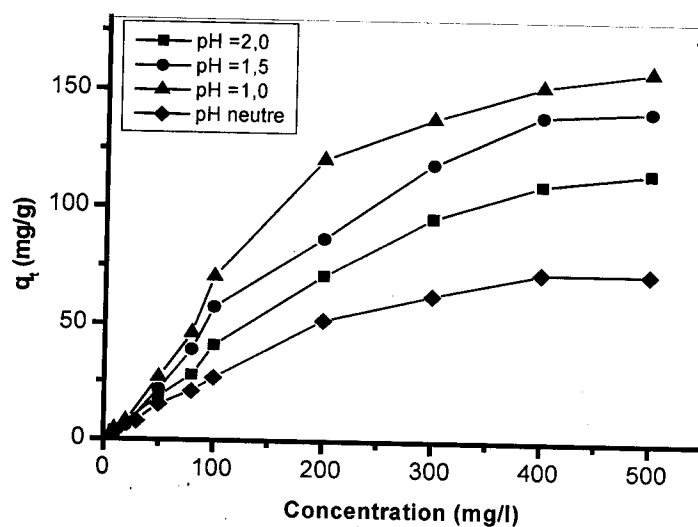


Figure 74. Isotherme d'adsorption du rouge Telon par la ben-para à différents pH

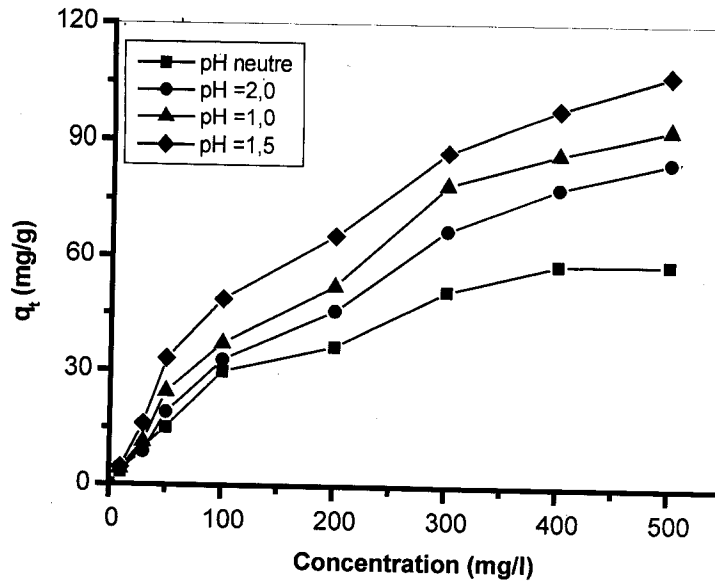


Figure 75. Isotherme d'adsorption du Bleu Telon par la ben-para à différents pH

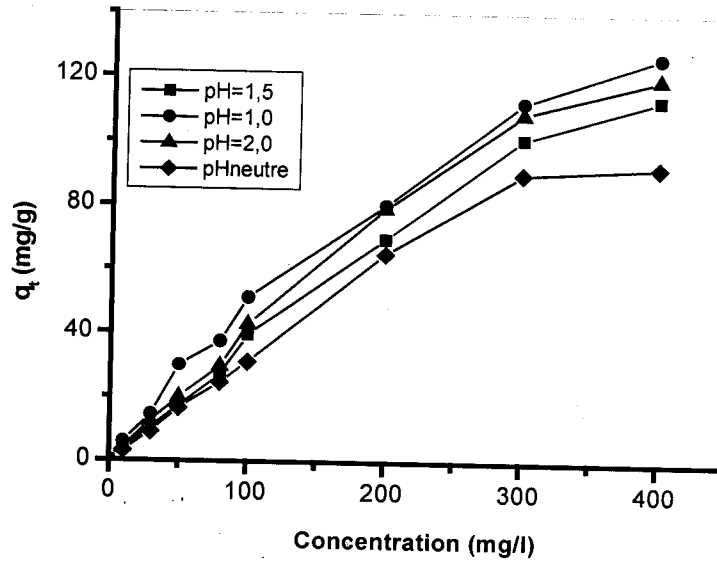


Figure 76. Isotherme d'adsorption de l'Orange Telon par la ben-para à différents pH

Les résultats obtenus montrent et confirment que les capacités d'adsorption des colorants sont nettement améliorées en milieu acide, donc on peut dire que l'acidité du milieu favorise l'adsorption des colorants. Les résultats sont résumés dans le tableau 26.

Tableau 26: Adsorption maximale des colorants avec la bentonite modifiée par le sel para diphosphonium à pH neutre et à pH acide

| Colorant | Rouge Telon | Bleu Telon | Orange Telon |
|-----------------------------|-------------|------------|--------------|
| Adsorption à pH neutre | 49,06 % | 29,3% | 56,0% |
| Adsorption à pH acide (1,5) | 53% | 42,8% | 63,2% |

Résultats et discussion

Pour une forte acidité ($\text{pH} = 1,0$), la quantité fixée du colorant (Rouge Telon et Orange Telon) augmente d'une manière importante, on peut donc dire qu'une forte acidité rend ces deux colorants plus actifs et plus susceptibles à être adsorbés. Alors que pour l'adsorption du colorant (bleu Telon), une valeur de pH égale à 1,5 est plus favorable pour une bonne adsorption.

En milieu neutre, on considère une interaction directe (S^+ et Γ^-) entre le cation organique positivement chargé (S^+) et la silice de la bentonite négativement chargée (Γ^-). Alors qu'en milieu acide, l'interaction semble se faire par le fait du contre-ion (X^-) provenant de l'acide employé, où la compensation de charge la plus importante se fait entre le contre-ion et le cation organique [125], ainsi les cations auront un degré de liberté moins important et plus d'espace libre. Cela explique la faible adsorption des colorants anioniques dans le milieu alcalin par rapport au milieu acide.

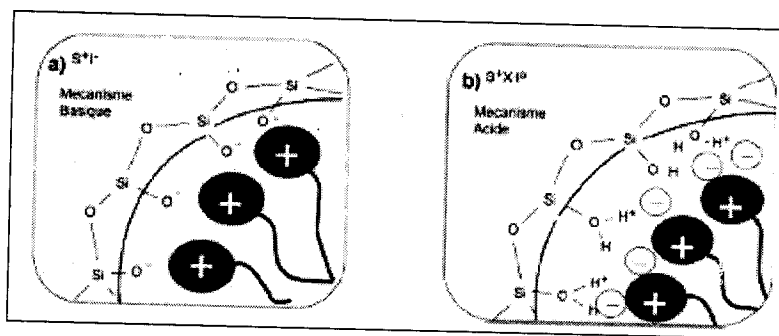


Figure 77. Modèle des interactions à l'interface en milieu acide et en milieu basique

* Effet de la nature d'acide

Dans les mêmes conditions opératoires, on a réalisé l'adsorption des colorants par la bentonite modifiée par le para diphosphonium et cela pour une solution à $\text{pH} = 1,0$.

Dans le but d'étudier l'influence du contre-ion provenant de l'acide sur la capacité d'adsorption, l'ajustement du pH initial de la solution est effectué par différents types d'acides (acide nitrique, acide sulfurique, acide chlorhydrique). Les résultats obtenus sont montrés sur les figures 77, 78 et 79.

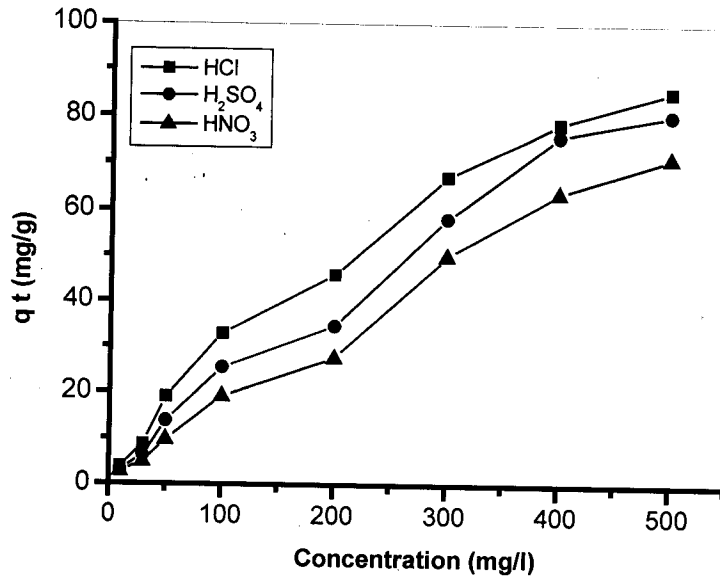


Figure 78. L'isotherme d'adsorption du Bleu de Telon à pH=1,0 en fonction de HCl, H₂SO₄ et HNO₃

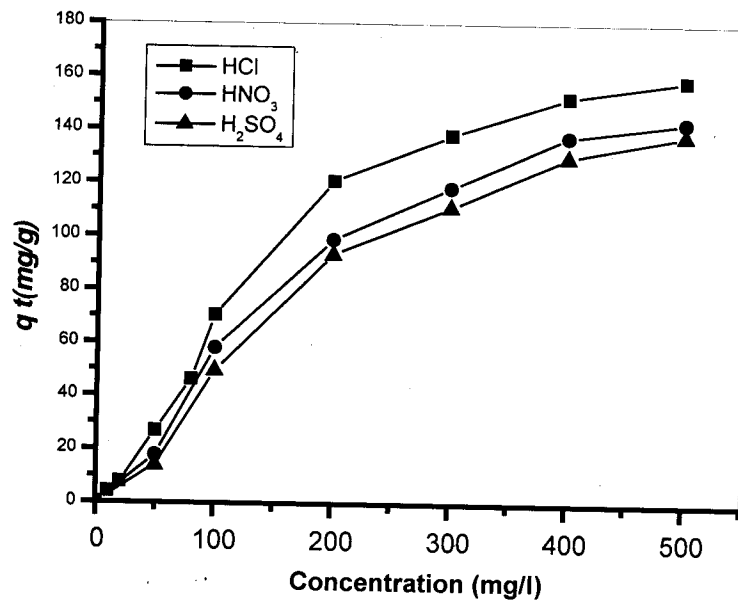


Figure 79. L'isotherme d'adsorption du Rouge Telon à pH=1,0 en fonction de HCl, H₂SO₄ et HNO₃

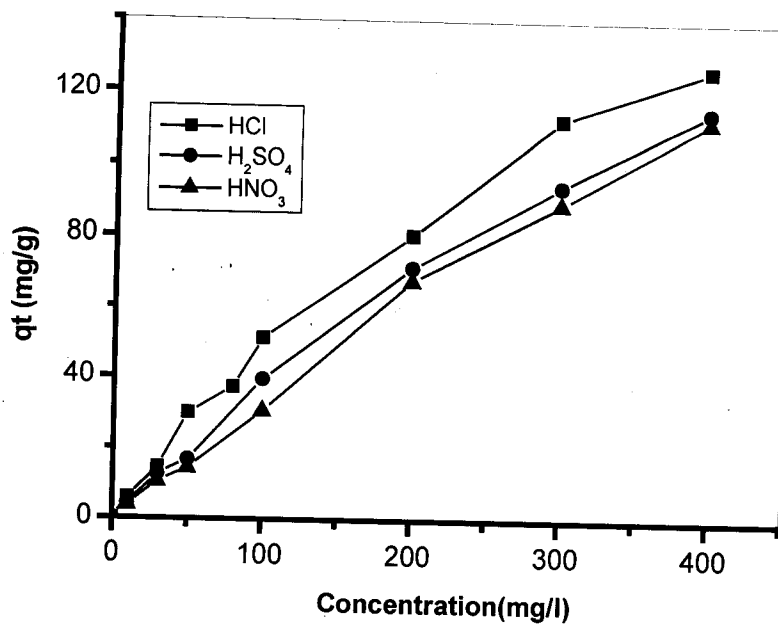


Figure 80. L'isotherme d'adsorption de l'Orange Telon à pH=1 en fonction de HCl, H₂SO₄ et HNO₃

Les résultats obtenus montrent que le contre ion de l'acide utilisé a également une influence sur l'adsorption. Le contre ion participe donc dans l'adsorption, et sa structure a une influence sur l'adsorption.

L'adsorption en milieu acide (pH=1) des colorants est meilleure avec HCl que par rapport aux deux autres acides. Pour le bleu Telon, l'adsorption est médiocre avec HNO₃, sachant que ce colorant est plus acide que les deux autres colorants, cette différence est donc due à la forte acidité de l'acide nitrique par rapport aux acides sulfurique et chlorhydrique (HNO₃ > H₂SO₄ > HCl).

IV. Etude d'adsorption des colorants métallifères sur les bentonites

IV.1. L'adsorption sur la bentonite-Na

IV1.1. Les cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption du Complexe colorant (rouge Telon, bleu Telon)-Cu sur la bentonite présentent les même allures caractéristiques, par une forte adsorption du colorant sur la bentonite dès les premières minutes de contact complexe (colorant -cuivre)-bentonite jusqu'à atteindre un état d'équilibre (fig.81).

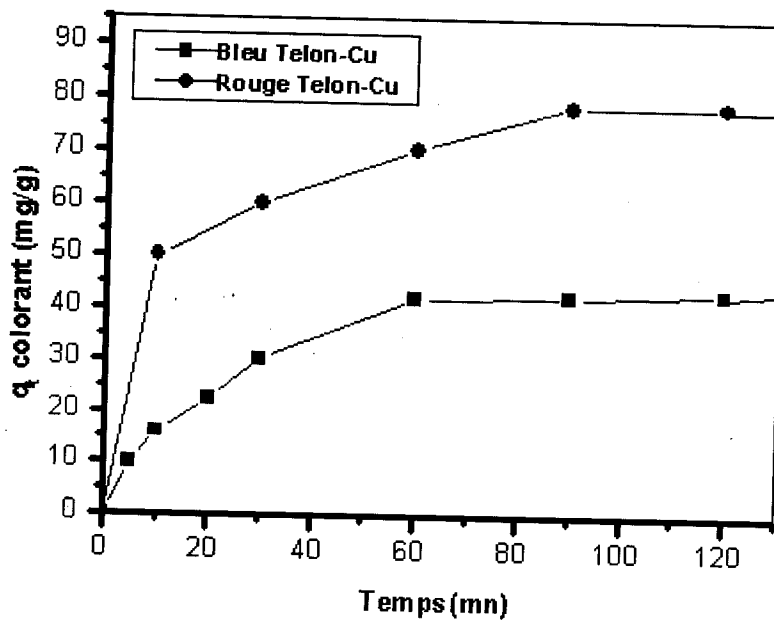


Figure 81. Cinétique d'adsorption du bleu telon-Cu, rouge telon-Cu sur la bentonite sodique

Tableau 27. Résultats obtenus à l'équilibre

| Colorants | quantité adsorbée (mg/g) | Temps d'équilibre (mn) |
|-------------|--------------------------|------------------------|
| Rouge Telon | 86,76 | 120 |
| Bleu Telon | 42,38 | 90 |

Bien que la quantité adsorbée du Bleu Telon à l'équilibre est moins que la moitié par rapport le Rouge Telon ; l'adsorption du premier peut être plus avantageuse car l'équilibre d'adsorption est atteint plus rapidement dont il nécessite moins d'énergie (processus économique)(tableau27)

*** Détermination des constantes de vitesse à partir des modèles cinétiques du premier et de pseudo second ordre**

Les figures 82 et 83 ainsi que le tableau 28, présentent les résultats obtenus pour les constantes de vitesse du premier ordre de l'adsorption des colorants métallifères par la bentonite sodique.

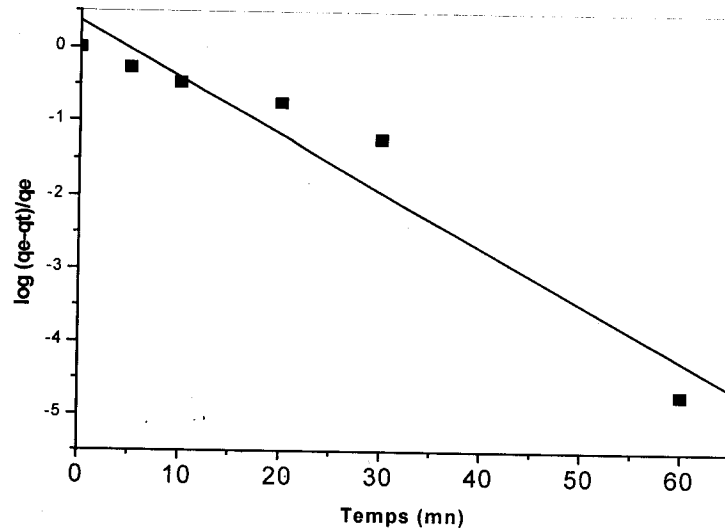


Figure 82. Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de l'adsorption de colorant bleu Telon-Cu sur la bentonite sodique.

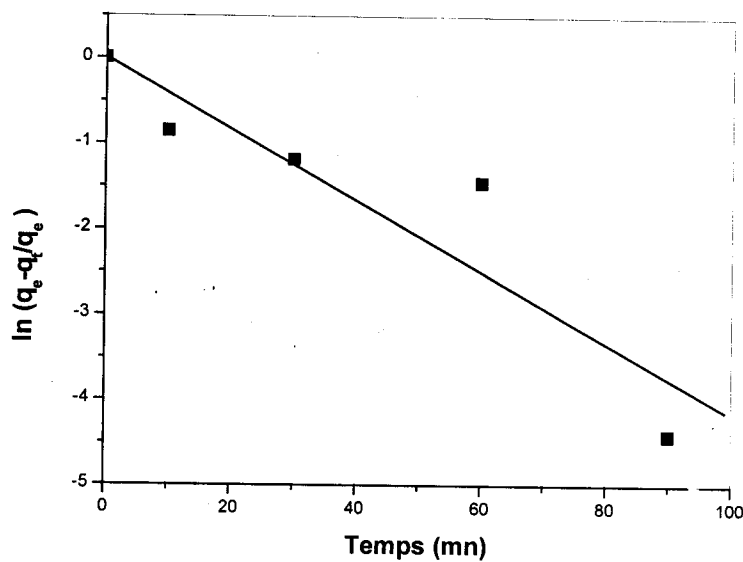


Figure 83. Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de l'adsorption de colorant rouge Telon—Cu sur la bentonite sodique.

Tableau 28. Les constantes de vitesse du premier ordre pour l'adsorption des colorants à l'état complexe

| Colorants | $K_v .(mn^{-1})$. | R^2 |
|-------------|--------------------|-------|
| Rouge Telon | 0,092 | 0,91 |
| Bleu Telon | 0,175 | 0,96 |

Les figures 84 et 85 ainsi que le tableau 29 présentent les résultats obtenus pour les constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption des colorants métallifères par la bentonite sodique.

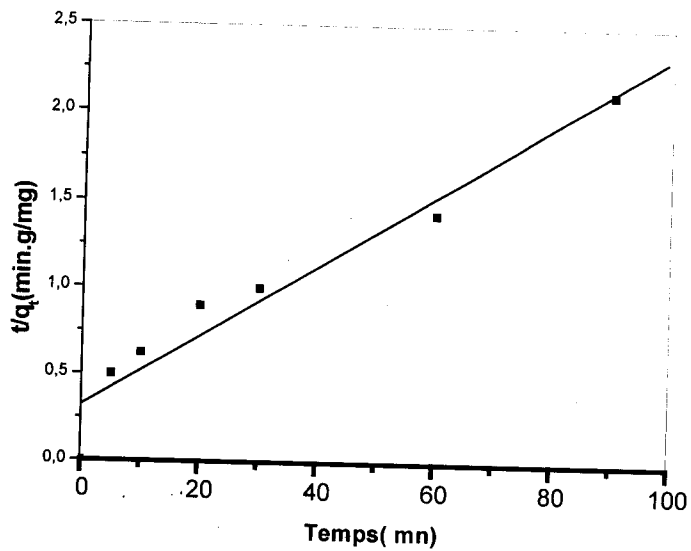


Figure 84. Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de bleu-Cu sur la bentonite-Na

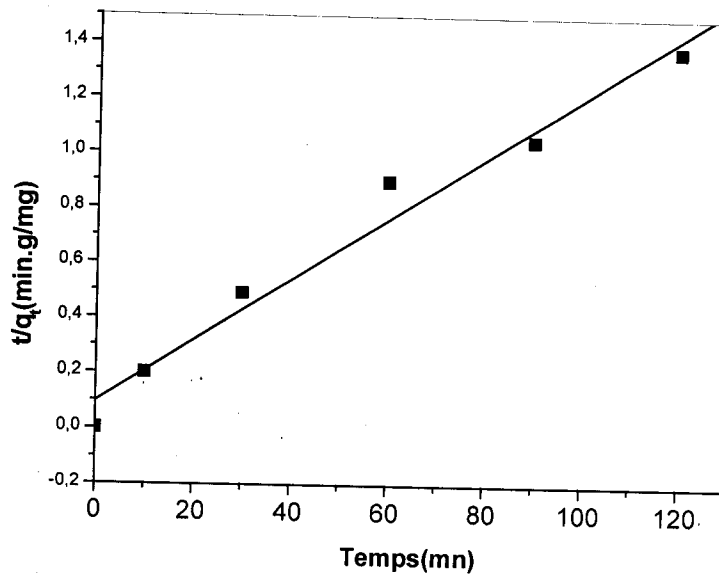


Figure 85. Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de rouge -Cu sur la bentonite-Na

Tableau 29. Les constantes de vitesse du second ordre pour l'adsorption des colorants à l'état complexe

| Colorants | q_e (mg/g) | K' (min.g ³ /mg ³) | R^2 |
|-------------|--------------|---|-------|
| Rouge Telon | 90,09 | $2,36 \cdot 10^{-5}$ | 0,98 |
| Bleu Telon | 50 | 0,0064 | 0,97 |

D'après le tableau 29, il s'avère que le modèle du second ordre est plus fiable, car les valeurs de q_e sont vérifiables, ainsi que les coefficients de corrélation sont d'ordre moyen $R^2 = 0,98$

* Détermination des constantes de vitesse à partir de l'équation de Lagergreen

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - Kt/2,3$$

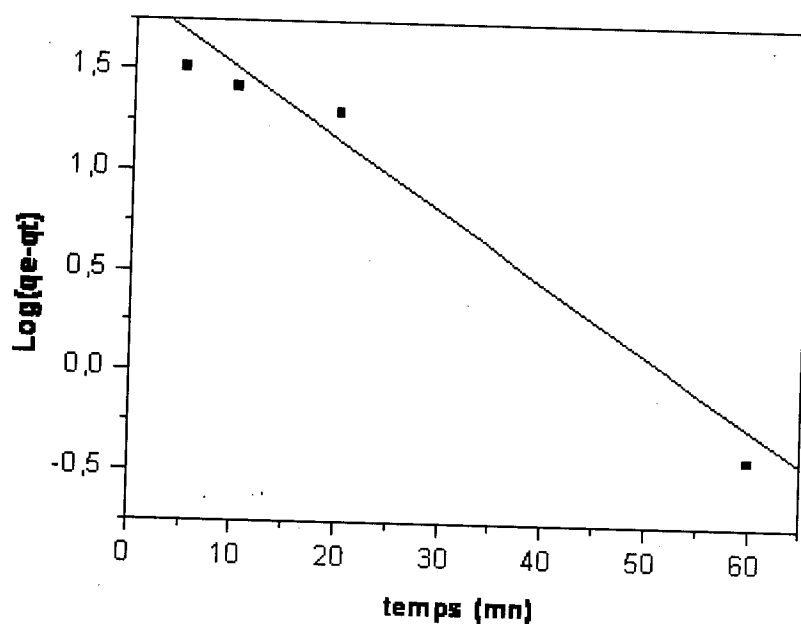


Figure 86. Détermination des constantes de vitesse pour l'adsorption du Bleu Telon-Cu par la bentonite sodique selon Lagergreen

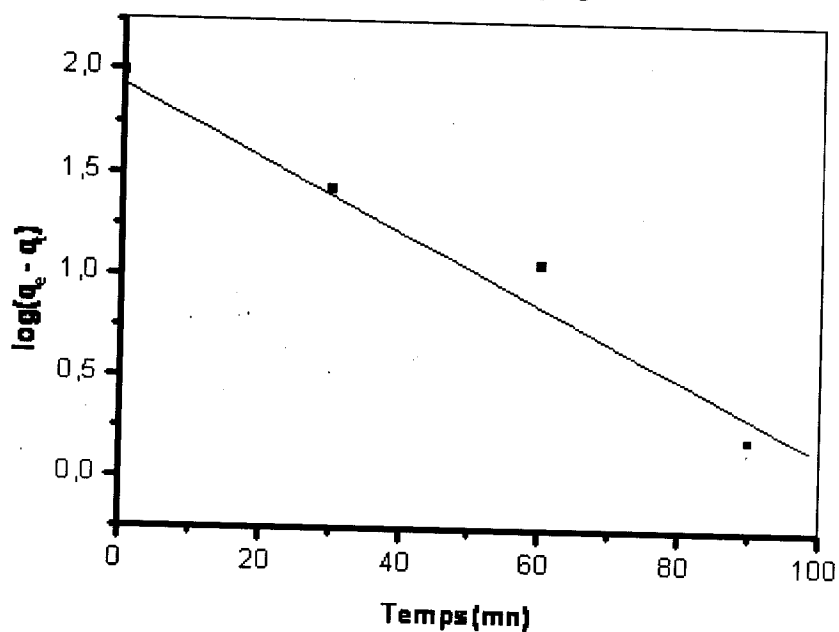


Figure 87. Détermination des constantes de vitesse pour l'adsorption du rouge Telon-Cu par la bentonite sodique selon Lagergreen

Tableau 30. Constantes de vitesse à partir de l'équation de Lagergreen pour l'adsorption des colorants à l'état complexe

| Colorant -Cu | K (mn ⁻¹) | q _e (mg/g) | R ² |
|--------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| Bleu - Cu | 0,0806 | 53,11 | 0,96 |
| Rouge-Cu | 0,041 | 85,11 | 0,93 |

Résultats et discussion

La cinétique d'adsorption des complexes par la bentonite -Na vérifie l'équation de Lagergreen, ainsi on peut déduire que la bentonite sodique a une capacité d'adsorption pour les colorants métallifères.

IV.1.2. Isothermes d'adsorption

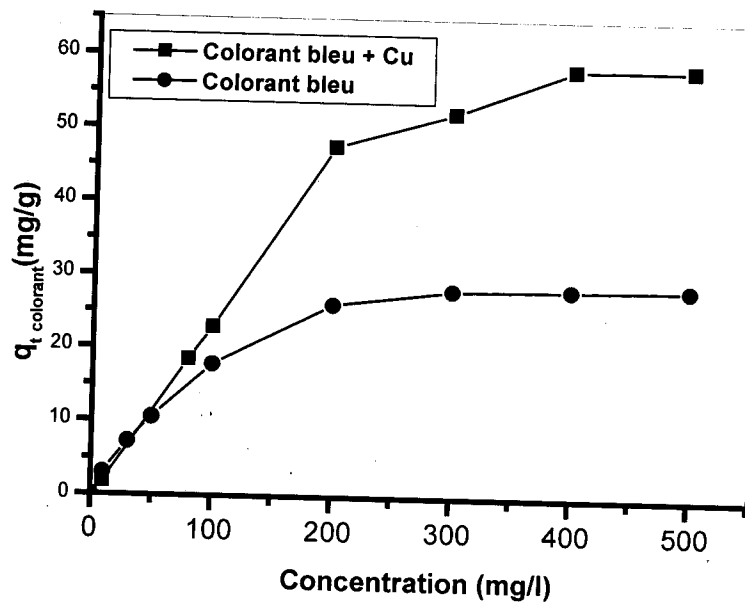


Figure 88. Isotherme d'adsorption de bleu telon et bleu-Cu sur la bentonite sodique à T=21°C

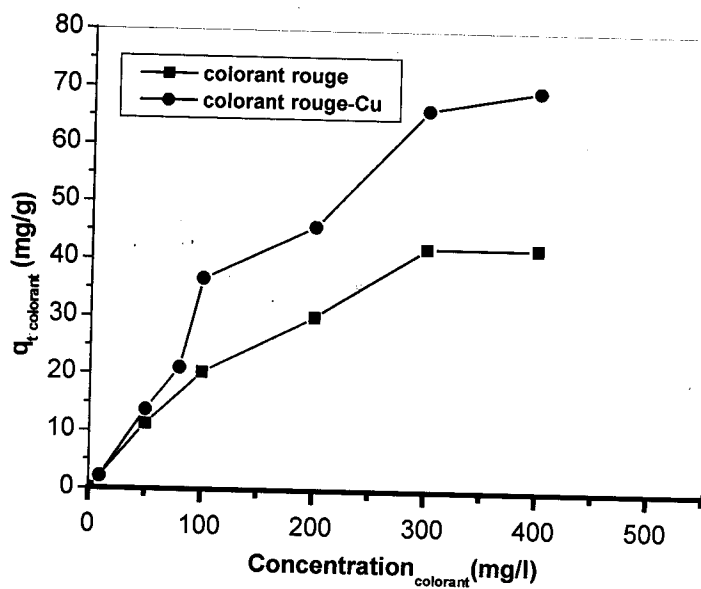


Figure 89. Isotherme d'adsorption de rouge telon et rouge-Cu sur la bentonite sodique à T=21°C

Résultats et discussion

D'après l'isotherme d'adsorption, le taux d'adsorption du colorant a un taux élevé à l'état complexé (colorant -Cu). Ceci révèle que la bentonite sodique étudiée possédant une CEC égale à (0.95 ± 0.03) meq/g a une très grande affinité pour les complexes cuivriques, ceci approuve ce qui a été montré par Mastalir A et Kiraly Z [130] et d'après Patel HA, Somani RS [131], qui ont montré que lorsque la montmorillonite a une CEC de 0,5 -1,2 meq/g, elle peut échanger divers cations comme les complexes métalliques positivement chargés dans l'espace de la couche intercalaire. Cette forte adsorption peut être due aussi à la diminution de la mobilité du colorant à l'état complexé, à l'interface solide- solution.

Tableau 31. Adsorption maximale des colorants et des colorants métallifères par la bentonite sodique.

| % d'adsorption par bentonite-Na | % d'adsorption colorant seul | % d'adsorption colorant complexé |
|---------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Bleu Telon | 14% | 29% |
| Rouge Telon | 21% | 34% |

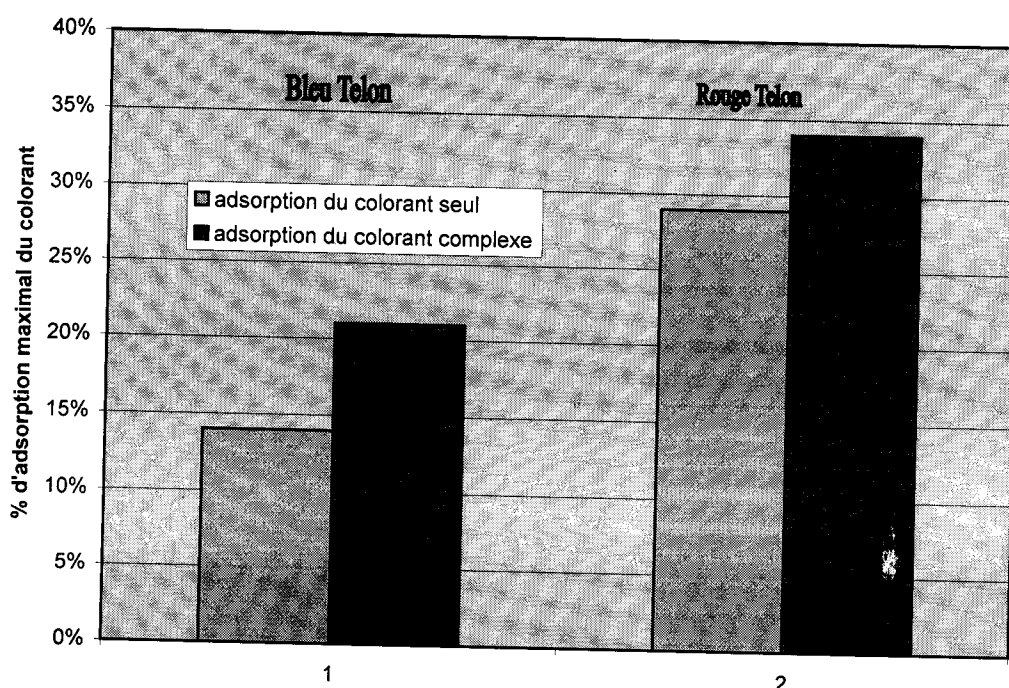


Figure 90. Histogramme présentant la capacité d'adsorption des colorants et des colorants à l'état complexe par la bentonite sodique

Résultats et discussion

Les isothermes de sorption du colorant seul et du complexe montrent une plus grande divergence. Cette sélectivité relative des bentonites pour les complexes peut être expliquée par l'augmentation des sites actifs [132].

D'après J. Bahame, G. Sposito Baham Sposito, [126] et G. Grigoropoulou, P. Stathi [127] le complexe métallique neutre peut jeter un pont avec la surface d'argile de charge négatif en formant $\equiv\text{SiOM L} + \text{H}^+$, ou bien formation du complexe $\equiv\text{SML} + \text{H}_2\text{O}$ (S=Si ; Al).

La différence dans la capacité d'adsorption du complexe cuivré « Rouge-Cu, Bleu - Cu » sur la bentonite sodique était due sans doute à l'influence de l'orbitale stérique, où l'encombrement est lié à la grosseur du ligand (colorant).

* Modélisation des isothermes d'adsorption

a- Selon Langmuir

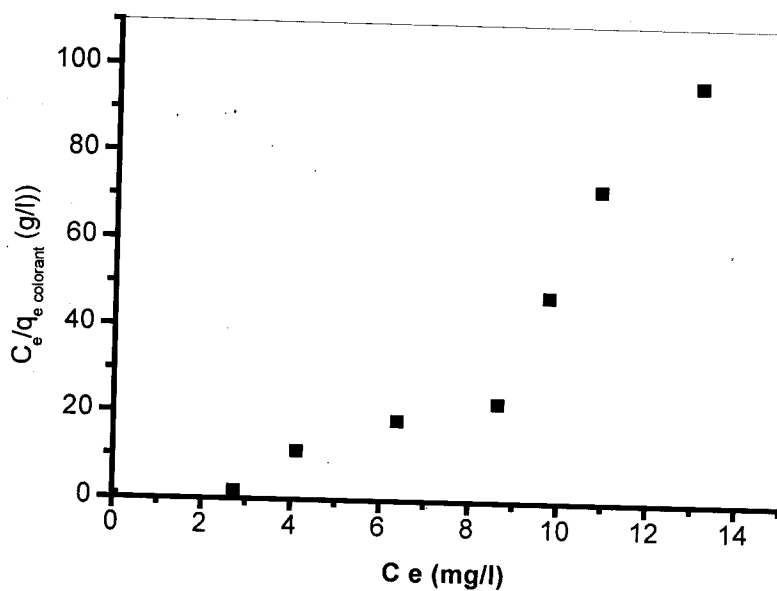


Figure 91. Modélisation des isothermes d'adsorption selon Langmuir du bleu Telon-Cu sur la bentonite-Na

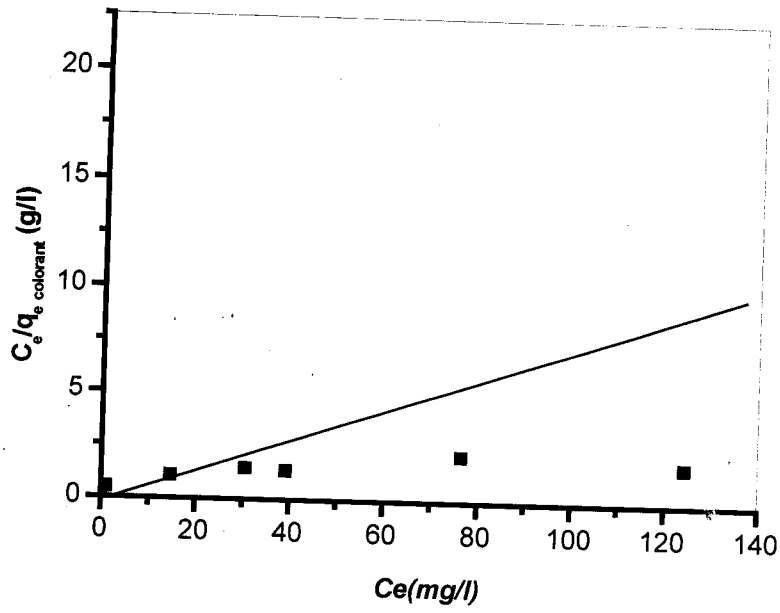


Figure 92. Modélisation des isothermes d'adsorption selon Langmuir du rouge Telon-Cu sur la bentonite-Na.

b- Selon Freundlich

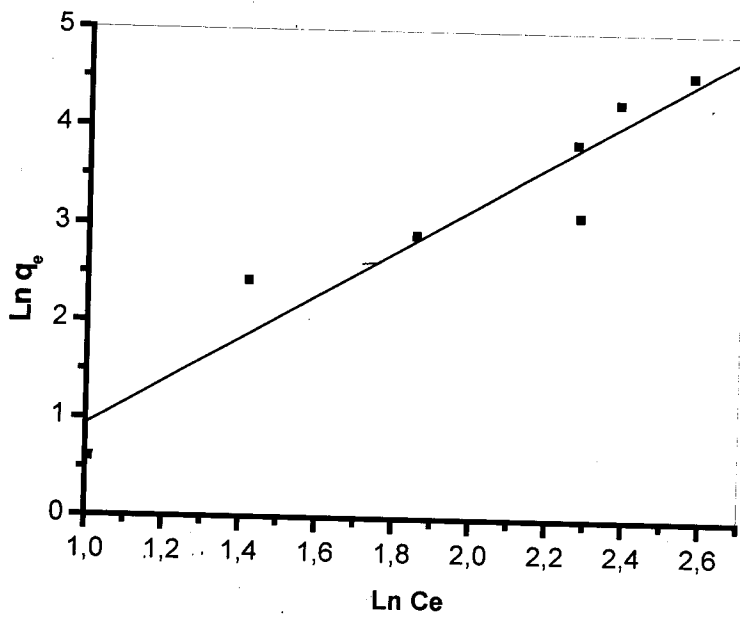


Figure 93. Modélisation des isothermes d'adsorption selon Freundlich du rouge Telon -Cu sur la bentonite-Na

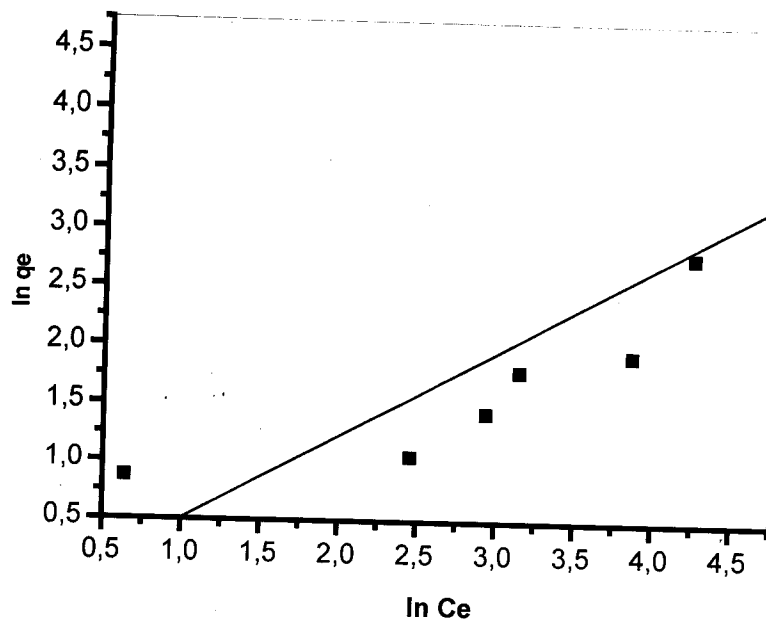


Figure 94. Modélisation des isothermes d'adsorption selon Freundlich du Bleu Telon-Cu sur la bentonite-Na.

D'après les figures du-dessus, nous déduisons que le modèle de Freundlich peut être adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du complexe colorant-métal sur la bentonite sodique dans le domaine des concentrations étudiées.

Tableau 32. Les constantes de Freundlich pour l'adsorption des colorants métallifères sur la bentonite-Na

| Colorant—Cu | K | n | R ² |
|-------------|-------|-------|----------------|
| Bleu —Cu | 0,26 | 2,24 | 0,95 |
| Rouge —Cu | 0.333 | 1,404 | 0,97 |

IV.2. Adsorption sur la bentonite modifiée (para)

Dans le but d'améliorer la sorption du complexe métal-colorant, on a eu recours à l'adsorption par la bentonite modifiée avec le para TPhPMB.

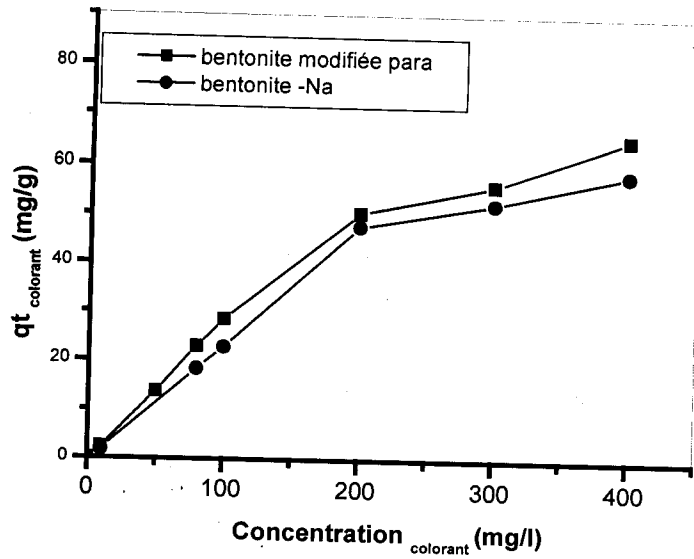


Figure 95. Isotherme d'adsorption de bleu Telon-Cu sur la bentonite modifiée para à T=21°C

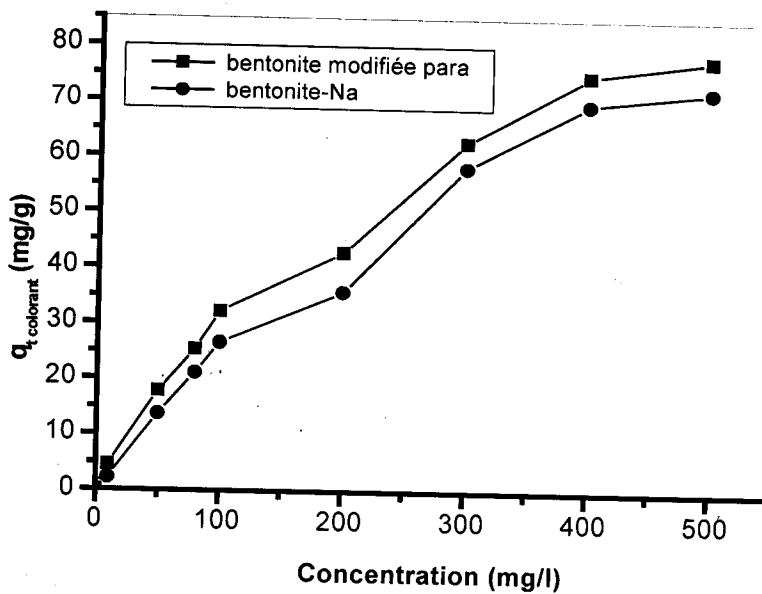


Figure 96. Isotherme d'adsorption de rouge-Cu sur la bentonite modifiée para à T=21°C

Tableau 33. Adsorption maximale des colorants métallifère sur la bentonite sodique et la bentonite- diphosphonium (para)

| % d'adsorption colorant complexé | % d'adsorption par bentonite-Na | % d'adsorption par la bentonite-diphosphonium (para) |
|----------------------------------|---------------------------------|--|
| Bleu Telon | 29% | 32% |
| Rouge Telon | 34% | 37% |

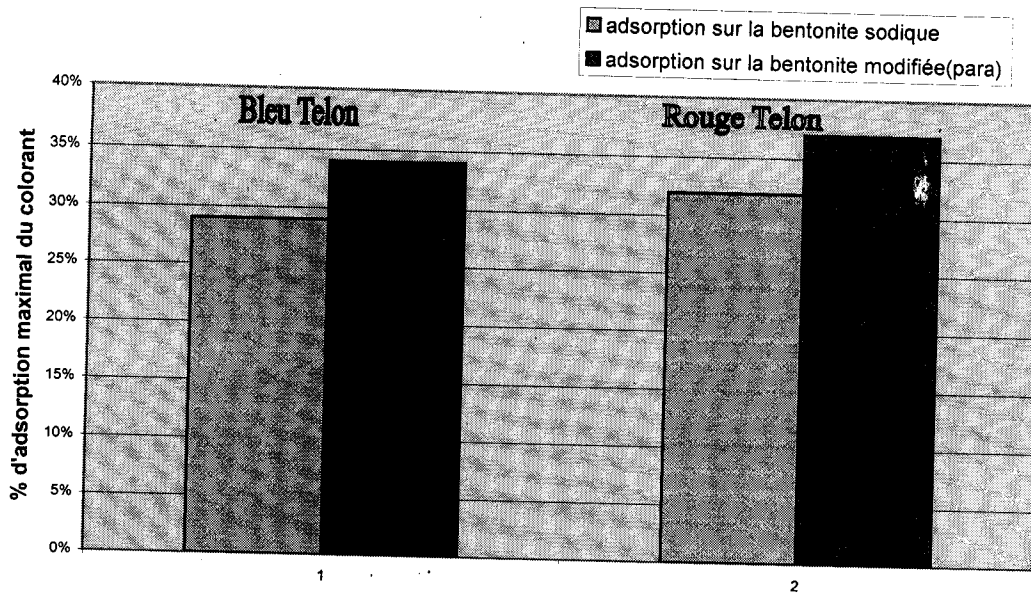


Figure 97. Histogramme représentant l'adsorption maximale du colorant à l'état complexe par la bentonite sodique et modifiée (para)

D'après nos résultats, on observe que l'isotherme d'adsorption du complexe Rouge Telon-Cu, Bleue Telon -Cu, sur les 2 adsorbants suivent pratiquement la même allure, dont la quantité adsorbée du complexe sur la bentonite modifiée est légèrement supérieure, qui est due forcément à l'intercalation de l'espace interfoliaire de la bentonite modifiée.

Les principaux emplacements de sorption de bentonites pour les complexes sont situés dans les couches intercalaires (cavité de siloxane). Les couches intercalaires de l'organo-bentonite sont occupées par le diposponium, ce qui a provoqué une faible amélioration de la quantité adsorbée [133].

Modélisation des isothermes d'adsorption

a- Selon Langmuir

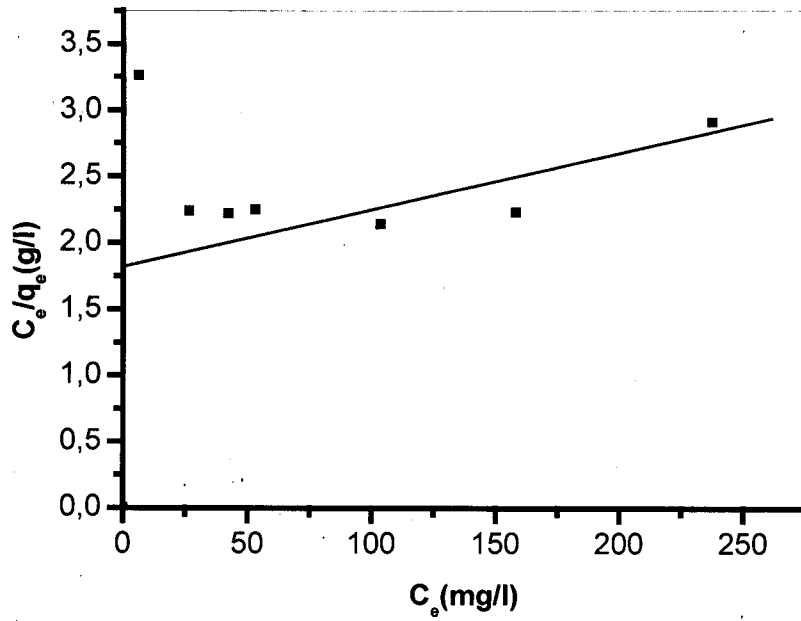


Figure98. Modélisation des isothermes d'adsorption selon Langmuir du bleu Telon-Cu sur la bentonite modifiée (para)

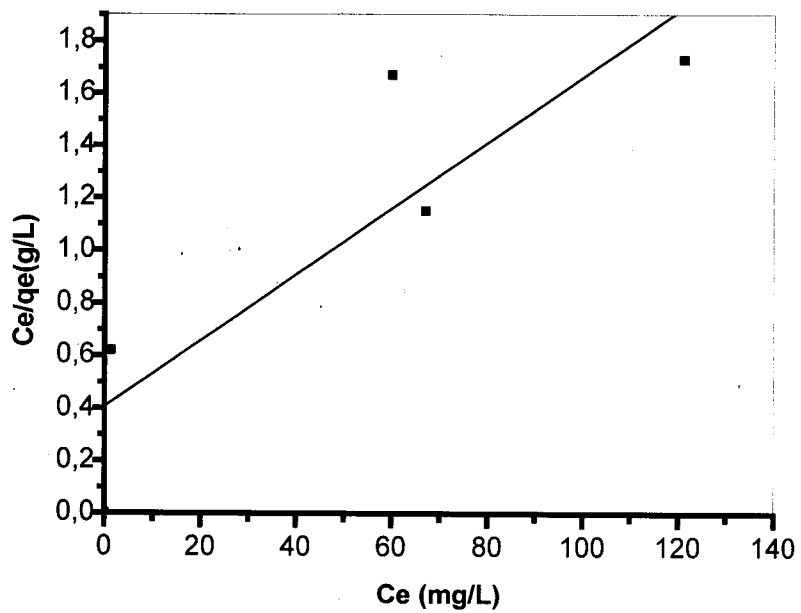


Figure99. Modélisation des isothermes d'adsorption selon Langmuir du rouge Telon -Cu sur la bentonite modifiée (para)

b- Selon Freundlich

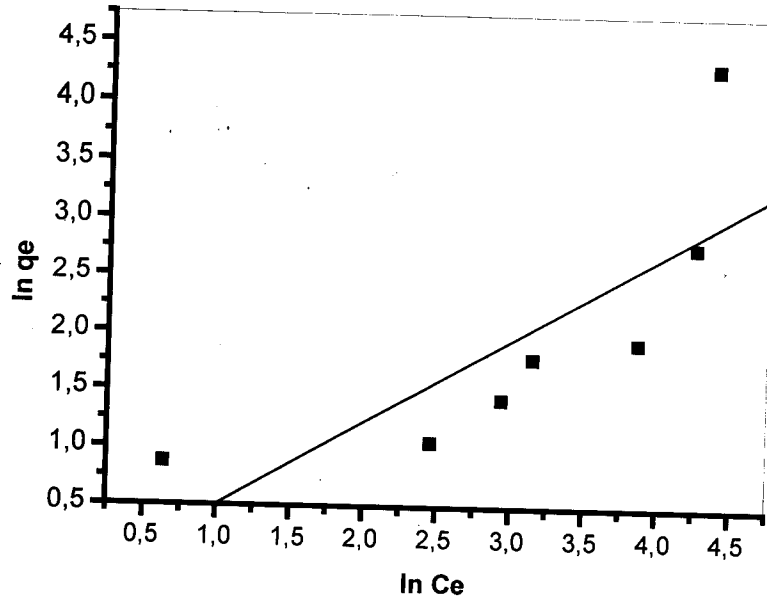


Figure 100. Modélisation des isothermes d'adsorption selon Freundlich du Bleu Telon -Cu sur la bentonite modifiée (para), $n = 0,723$.

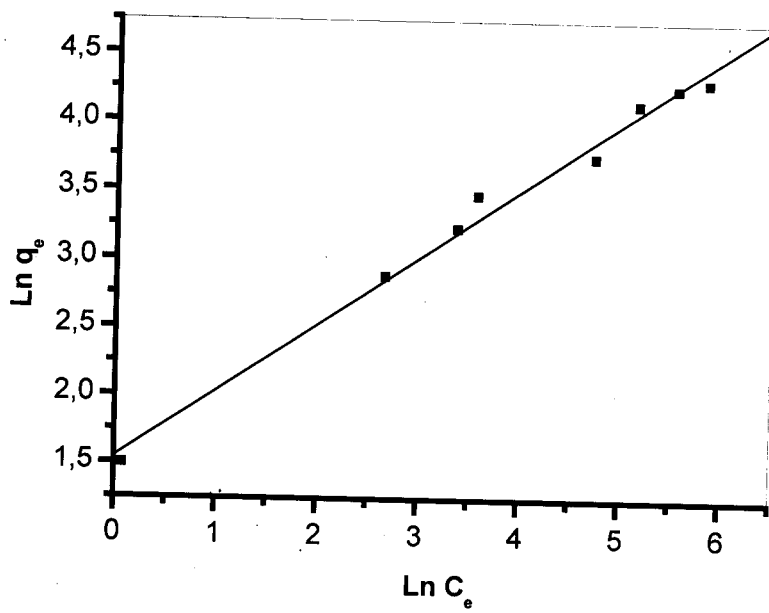


Figure 101. Modélisation des isothermes d'adsorption selon Freundlich du rouge Telon -Cu sur la bentonite modifiée (para), $n=0,489$.

D'après les résultats obtenus, nous déduisons que le modèle de Freundlich est plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du complexe Rouge Telon- Cu et Bleu Telon- Cu sur la bentonite modifiée par le diphosphonium étudié (fig.101).

V. CONCLUSION

Pour diminuer la pollution des eaux de rejets textiles, la présente étude a eu pour principal objectif d'étudier la capacité d'adsorption de trois colorants (Rouge Telon, Bleu Telon, Orange Telon) sur un nouveau adsorbant synthétisé à base de la bentonite modifiée avec le sel diphosphonium (TPhPMB) selon un processus peu coûteux.

Pour cela, on a élaboré deux études, la première a concerné l'adsorption de colorants par les bentonites sodique et modifiée en déterminant différents paramètres physico-chimiques influençant l'adsorption tels le temps de rétention, la température et le pH. La deuxième partie a concerné l'adsorption du complexe (colorant -Cu (II)).

Les résultats des expériences ont montré que :

- La bentonite s'est avérée être un matériau promoteur pour l'adsorption des colorants textiles présents dans les solutions aqueuses.
- Par rapport à la bentonite sodique, l'amélioration importante des capacités d'adsorption des colorants sur les bentonites modifiées par les sels de diphosphonium est due à l'écartement des feuillets de la bentonite, le caractère hydrophobe et organophile de la surface, le volume microporeux et la surface spécifique importante et l'acidité de la surface des bentonites modifiées.
- La bentonite modifiée avec le sel diphosphonium reflète une meilleure stabilité thermique par rapport à la bentonite modifiée avec le mono phosphonium.
- L'intercalation des couches de la bentonite est fonction des tailles des différentes molécules insérées selon l'ordre décroissant para, meta, ortho.
- La quantité du p.TPhPMB échangée dans les couches intercalaires de bentonite était plus grande que celle du m.TPhPMB et de l'o.TPhPMB échangés.
- La linéarité des isothermes selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Lagergreen pour l'adsorption des trois colorants (Rouge Telon, Bleu Telon et Orange Telon) sur la bentonite est satisfaisante avec de bonnes valeurs de q_m . Cela confirme l'affinité d'adsorption des colorants sur les bentonites.

Résultats et discussion

- Le volume de la molécule de colorant (longueur et largeur) est un facteur important qui influence considérablement la capacité d'adsorption d'un colorant vis-à-vis d'une bentonite. L'affinité décroissante d'adsorption des colorants par les bentonites étudiées est dans l'ordre suivant: Orange Telon, Rouge Telon, Bleu Telon.
- Les Cinétiques d'adsorption des colorants sur les bentonites sont rapides et du même ordre (pseudo second ordre).
- Les capacités d'adsorption des colorants à l'équilibre par les bentonites sont influencées par la température du milieu.
- Les isothermes d'adsorption des colorants par les bentonites modifiées sont décrites de manière plus satisfaisante par le modèle de Freundlich.
- Les capacités d'adsorption des colorants Rouge Telon, Bleu Telon, Orange Telon sont nettement améliorées en milieu acide.
- Le pouvoir adsorbant des colorants étudiés (Rouge Telon, Bleu Telon, Orange Telon) par les bentonites modifiées avec le sel diphosphonium est moins important que celle modifiée avec le sel d'ammonium, mais les premiers ont l'avantage d'avoir une stabilité thermique plus élevée.
- De tels agents tensioactifs peuvent être utiles comme catalyseurs dans le craquage des produits pétroliers, et pour la préparation des boues de forages à base d'huile où la température atteint les 200°C.
- L'adsorption des colorants textiles sur la bentonite est meilleure lorsque le colorant est sous forme complexée.
- La capacité relative d'adsorption du complexe s'est avérée dépendante de la structure du colorant (taille du ligand). La bentonite possède une affinité nettement meilleure pour le complexe Rouge Telon -Cu par rapport au Bleu Telon.-Cu.
- Le modèle du second ordre est plus fiable pour l'adsorption des complexes par la bentonite.
- Le modèle de Freundlich peut être adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du complexe colorant-métal sur la bentonite

Conclusion générale

La présente étude a eu pour objectif d'appliquer des nouveaux matériaux micro-poreux à structure rigide, dans le domaine de l'élimination des colorants nocifs pour l'homme et l'environnement.

Nous avons montré qu'il était possible de préparer à partir de la bentonite naturelle et de sels de diphosphonium, une nouvelle classe de matériaux adsorbants.

Les résultats de caractérisation de différentes bentonites modifiées par les sels de diphosphonium ont démontré que l'intercalation de la bentonite dépend de la géométrie de la molécule immobilisée. La taille et le sens d'orientation de la molécule dans les galeries de la bentonite influence le niveau de l'intercalation.

Le pontage du cation de diphosphonium dans les feuillets de la bentonite conduit à un matériau adsorbant hydrophobe et organophile avec une bonne résistance thermique.

Nous avons tenté de faire examiner le comportement des matériaux préparés dans la rétention des colorants anioniques acides. Il a été démontré que la bentonite sodique doit être modifiée par un surfactant cationique pour avoir une meilleure adsorption de ces colorants.

Nous avons noté également que l'amélioration importante des capacités d'adsorption des colorants sur les bentonites modifiées par les sels de diphosphonium était due à l'espacement interfoliaire élevé, au caractère hydrophobe et organophile de la surface, au volume microporeux, et à la surface spécifique importante.

Une différence nette a été remarquée entre les capacités d'adsorption des colorants par les trois bentonites modifiées par les sels de diphosphonium (ortho, méta et para), la capacité d'adsorption étant meilleure avec la bentonite modifiée par le para qu'avec ceux modifiées par le méta et l'ortho. Cela est dû à la dépendance de l'intensité des forces d'attraction de nature électrostatique qui dépend du sens d'orientation spatiale ainsi que de la liberté du mouvement de la molécule de diphosphonium dans les feuillets de la bentonite.

Il a été aussi montré, par ailleurs, que le pH influe considérablement sur la fixation des molécules organiques: Plus le milieu est acide et plus l'adsorption est importante. Ainsi il est impératif de déterminer l'optimum du pH, car celui-ci affecte non seulement la charge extérieure des adsorbants mais également le degré d'ionisation ainsi que le rendement de la décoloration.

Conclusion générale

Cependant les résultats les plus intéressants de cette étude ont démontré que la bentonite pourrait aussi bien être employée comme milieu réactif pour l'immobilisation et la biodégradation des contaminants organiques en présence de métaux lourds dans le sol.

Enfin, cette étude se voulait une source importante d'information sur les matériaux organobentonites à base de tensioactifs de type diphosphonium. Plusieurs données de caractérisations et d'applications ont été rassemblées, mais la richesse et la complexité du sujet laissent la voie libre à une poursuite des travaux, par des essais d'adsorption supplémentaires sur des effluents résiduaires industriels variés.

Références bibliographiques

- [1] O. Bouras. «Propriété adsorbante d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation». Thèse de Doctorat en chimie et microbiologie de l'eau. Université de Limoges. 2003.
- [2] S. Korchi. « Etude de l'activation de la bentonite algérienne par des méthodes classiques et sous irradiations micro-ondes» Thèse de Magister à L'école Nationale Polytechnique, département de Génie chimique. Algérie. 2006.
- [3] S. D. Lubetkin, S.R. Middleton. "Some properties of clay-water dispersion" Philosophical transactions of the royal society of London, series A: mathematical and physical science, 1517, 311, 355-368, 1984.
- [4] R. E Grimrimrim, W. H Allaway, "Reaction of different clay minerals with some organic cations"; J. American Ceram. Society; 30, 137-142, 1947.
- [5] D. Alessi, P. Zhang, R. S. Bowman, "Organo-illite as a low permeability sorbent to retard migration of anionic contaminants Journal of Environmental Engineering, 128(7), 583 -587, 2002.
- [6] W. Xie, R. Xie, W. Pan., D. Hunter, B. Koene, "Thermal stability of quaternary phosphonium modified MMTs"; Chem. Mater.; 14, 4837-4845, 2002.
- [7] A. Hartwig, D. Putz, M. Schartel, Wendschuh-Josties. "Combustion behaviour of epoxide based nanocomposites with ammonium and phosphonium bentonites." Macromolecular Chemistry and Physics. 204, 2247-2257, 2003.
- [8] M. Arroyo, R. Suarez., M. Lopez-Manchado, M. Fernandez. Relevant features of bentonite modification with a phosphonium salt"; Journal of Nanoscience and Nanotechnology.7, 2151-2154, 2006.
- [9] S. Caillere, S. Henin. Minéralogie des argiles, Masson, Paris, 1963.
- [10] M. Deribere ,A. Esme, "La bentonite/ Les argiles colloïdales et leurs emplois" Ed. Dunod, 25, 175 198, 1941.
- [11] G. Eddelmann, J.C. Favejee; "On the cristal structure of montmorillonite and hallosite", Ed. Kriste, 102, 417, 1940.
- [12] A. Benedjama, thèse de Magister « Etude des bentonites Algériennes» ENP, Alger.1982.
- [13] Ceyda Bilgiç , « Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals", Journal of Colloid and Interface Science; 281 ,33-38, 2005.
- [14] A. Timothy, D. Turguted, B. Robert, "Interaction of aliphatic amines with Montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants". Clay and Clay Minerals; 33, 301. 1985.
- [15] M. Cox, J. R. Rus-Romero, T. S. Sheriff; "The application of montmorillonite clays impregnated with organic extractants for the removal of metals from aqueous solution"; Chemical Engineering Journal, 84(2), 107-113, 2001.
- [16] F. Rahal. « Purification des eaux résiduaires contenant le bleu Méthylène, le jaune Koyarus, le bleu Astrazon à l'aide de la bentonite de Maghnia ». Thèse de Magister de L'université des sciences et de la Technologie d'Alger, 1983.
- [17] S. J. Kim, "Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces"; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 250, 55 - 62, 2001.
- [18] L. Kraepiel, K. Keller, F.M. Morel "A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite", Journal of Colloid and Interface Science, 210(1), 43-54, 1999.
- [19] B. L. Sawhney; "Selective sorption and fixation of cations by clay"; A review clays and clay minerals, 20, 93-100, 1972.
- [20] A. Alemdar, N. Gungor; "The influence of cationic surfactants on rheological properties of bentonite-water systems"; Materials Letters, 43, 57-61, 2000.
- [21] Z. Yermiyahu, I. Lapidés. "Thermo-XRD analysis of the adsorption of congo-red by Montmorillonite saturated with different cations". Journal of Thermal Analysis and calorimetry, 69, 317-332, 2002.
- [22] H. Pitsch, I. Kabare; "Sorption of major cations on pure and composite clayer materials", Applied Clay Science; 7, 239-243, 1992.
- [23] T. J. Pinnavaia, T. Lan, P. D. Karivatna, "Clay reinforced epoxy - nanocomposite synthesis, proprieties and mechanism of formation", Polymeric Materials: Science and Engineering, 74, 117-118, 1996.

Références bibliographiques

- [24] C. Zilg, R. Muelhaupt, J. Finter, "Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride cured epoxy resins and layered silicates", *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 661-670, 1999.
- [25] R. E. Grim, W. H. Allaway, "Reaction of different clay minerals with some organic cations", *J. American Ceramic Society*, 137-142, 1947.
- [26] J. W. Jordan, "Alteration of the properties of bentonite by reaction with amines". *Mineral J. American Ceramic Society*, 128, 598-605, 1949.
- [27] A. Patzko, I. Dekany, "Ion exchange and molecular adsorption of a cationic surfactant on clay minerals", *Colloid Surface* 71(3), 299-307, 1993.
- [28] S. Kacha. «Valorisation des bentonites Algérienne: Application au traitement des eaux résiduaires de l'industrie textile»; Thèse de Magister, Université Tlemcen, Algérie, 1994.
- [29] J. J. Fripat, A. Servais, D. Leonard; «Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite », *Bulletin de la Société chimique de France*, 617-644, 1962.
- [30] G. W. Brindley, S. Ray. "Complexes of Ca-Montmorillonite with primary monohydric alcohols"; *American Mineralogist*, 49, 106-115, 1964.
- [31] S. Yaric, L. Heller; "Sorptions of hexylamine by Montmorillonite", *Israel Journal of Chemistry*, 8, 935-945, 1970.
- [32] M. B. Mcbrides, T. J. Pinnavaia « Adsorption of aromatic molecules by clays in aqueous suspension » *Water Research* 8, 145-154, 1977.
- [33] S. W. Karichoff, S. Browns, "Sorptions of hydrophobic pollutants on natural sediment", *Water Research*, 13, 241-250, 1979.
- [34] M. B. Mcbride, "Surface reaction of 3,3,5,5-tetramethylbenzidine on hectorite". *Clays and Clays Mineral*; 33, 510-516, 1985.
- [35] M. M. Mortland, S. Shabai; "Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols"; *Clays and Clay Minerals* 34, 581-585, 1986.
- [36] T. W. Wolfe, T. Demirel; "Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants"; *Clays and Clay Minerals* 33, 301-311, 1985
- [37] M. R. Stockmeyer. "Adsorption of organic compounds of organophilic bentonites", *Applied Clay Science* ; 6, 39-57, 1991.
- [38] W. F. Jaynes, S. A. Boyd, "Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethyl ammonium exchanged clays" *J. Soil Science Society America*, 39, 43-48, 1991.
- [39] J. Y. Bottero, J. M. Bruat, J. M. Cases; "Adsorption of non ionic polyacrylamide on sodium Montmorillonite: relation between adsorption, Zeta potential, turbidity, enthalpie of adsorption data and carbon 13-NMR in aqueous solution"; *J. Colloid Interface Science*; 124, 515-527, 1988.
- [40] J. Y. Bottero, K. Kathib. "Adsorption of atrazine onto zeolites and organoclays in the presence of background organics "; *Water Research*, 28, 483-490, 1994.
- [41] S. A. Boyd, S. Shaobai, J. F. Lee, "Pentachlorophenol sorption by organoclays"; *Clays and Clays Minerals*, 36, 125-130, 1988.
- [42] S. A. Boyd, M. D. Mikesell, J. F. Lee, "Chlorophenols in soils", *Soil Science America*; 22, 209-228, 1989.
- [43] S. A. Boyd. "In situ clay modification for environmental remediation" *Environmental Science Technol.* 9, 24-28, 1996.
- [44] S. A. Boyd, G. Sheng, B. J. Trappen; "Mechanisms of the adsorption substituted nitrobenzenes by smectites clays", *Environmental Science Technol.* 35, 4227-4234, 2001.
- [45] M.A.N. Lawrence, R.K. Kukkadpu, S.A. Boyd; "Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium and tetramethylphosphonium exchanged Montmorillonite", *Applied Clay Science*, 13, 13-20, 1998.
- [46] M. K. Sang, J. B. Dixon. "Preparation and application of organo minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene", *Applied Clay Science*, 18, 111-112, 2001.
- [47] D.C. Rodriguez- Sarmiento, J.A. Pinzon Bellon; « Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonite », *Applied Clay Science*, 18, 173-181, 2001.
- [48] M. Wiczorek., A. Krysztafkiewicz., T. Jesionowski. "Influence of modification by N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane on physicochemical properties of bentonite". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 447-452, 2004.

Références bibliographiques

- [49] H. A. G. Montes, J. Duplaya, L. Martinez. "Influence of interlayer cations on the water sorption and swelling-shrinkage of MX80 bentonite", *Applied Clay Science*, 23, 309-321, 2003.
- [50] L. Voinovitch. "L'analyse des silicates", Editions Scientifiques Hermann, 145-158, 1962.
- [51] S. J. Kim, "Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250(1), 55-62, 2001.
- [52] P. Rollet, R. Bouaziz, "L'analyse thermique-Les changements de phase" Ed. Gauthier-Villars, Tome 1, 106, 1972.
- [53] W. H. Slabaugh; "The swelling of alkylammonium Montmorillonite". *Phys.chem*, 72, 12, 4295-4298, 1968.
- [54] V. N. Moraru, "Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media", *Applied Clay Science*; 19, 11-26. 2001.
- [55] T. R. Jones, "The properties and uses of clays which swell in organic solvents". *Clays and clay Minerals*, 18, 199, 410, 1983.
- [56] Microsoft Encarta -2006.
- [57] H. Nozet. «Textiles chimiques : Fibres modernes» .Editions Eyrolles, p33, 1976.
- [58] T. N. Phan, « Supports à base de silice et de dérivés de cyclodextrines: Synthèse, Caractérisation et Application en tant qu'agents de dépollution ». Thèse de Doctorat de L'Université des sciences et technologie de Lille, France. 2000.
- [59] M. Maes. « Les résidus industriels : traitement, valorisation et législation », *Entreprise Moderne d'Édition Technique et Documentation*, Paris, 1994.
- [60] M. Mazet, O. Dusart., M. Roger et Dussoubs- Lmarmier «Élimination de colorant de l'industrie textile par des sciures de bois ». *Revue des Sciences de l'eau*, 3, 129-149, 1990.
- [61] A. Lagergreen. "Principals of adsorption and absorption processes" .*European.polymer Journal*; 13, 1450-1463, 1973.
- [62] C. Milot « Adsorption de Molybdate VI sur bille de gel de chitosane. Application au traitement d'effluents Molybdifères ». Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier, France, 1998.
- [63] F. Edelin. « L'épuration physico-chimique des eaux ».Editions Cebedoc, Liège, 33, 1998.
- [64] H. Freundlich. "Colloid and capillary chemistry " Metheun . London, 883, 1926.
- [65] A. S. Ozcan, B Erdem, "Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, 135, 141-148, 2005.
- [66] I. Langmuir "The evaporation, condensation and reflection of molecules and the mechanism of adsorption" *Journal of Franklin Institute*, 217(5), 543-569, 1934.
- [67] R. F. Hudson, "Structure and mechanism in organo-phosphorus chemistry", *Organic Chemistry, Series of monographs* 6, 8-39, 1965.
- [68] A. J. Kirby, S Warren. "organic chemistry of the phosphorus" of the serie *Reaction Mechanisms in Organic Chemistry*. 15- 54, 1967.
- [69] H. Christol, J. H. Cristau, M. Soleiman «Mécanisme Ea d'hydrolyse basique » *Tetrahedron letters*, 16, 1381 - 1384, 1975.
- [70] J. Skollmowski, M. Simalty. « Composes organiques du phosphore XIV¹ voies d'accès aux sels de dihydroazaphosphorinium-1,4 et des P^v Azaphosphorines-1,4 correspondantes. Syntheses des heterocycles substitués en 2 et 6 par des groupements ter-butyle », *Tetrahedron Letters*, 21, 3037- 3030, 1980.
- [71] Met. Allouch, C. Claude Selve, "Synthèses et réactivité avec des nucléophiles de sels de perfluoroalkylméthylèneoxy (trisdiméthylamino) phosphonium », *Journal of Fluorine Chemistry*, 66, 31-38, 1994.
- [72] R. Mazurkiewicz, T. Gorewoda. "A new application of the Mitsunobu reaction in the synthesis of phosphonium salts"; *Tetrahedron Letters*, 47(25), 4219- 4220, 2006.
- [73] J. P. Henichart, R. Houssin. «Etude physico-chimique et conformation du Chloroacetyltriphenylphosphonium », *Journal of Molecular Structure*, 9(3-4), 283-293, 1982.
- [74] S. Paschoal, R. M. Luis Pitombo, "Solvent extraction studies of phosphonium salts and their analytical applications. Detection of gold, identification of gold and minor constituents in gold alloys"; *Analytica chimica acta* , 26, 89-93, 2002.
- [75] C. Moore, S. Hackman, T. Brennan. « Effect of mixture casting phosphonium salts with Nafion, on the proton exchange capacity and mass transport through the membranes". *Journal of Membrane Science*, 254, 63-70, 2005.

Références bibliographiques

- [76] M. Terada, M. Kouchi; "Novel metal-free Lewis acid catalysis by phosphonium salts through hypervalent interaction", *Tetrahedron*; 62, 401-409, 2005.
- [77] A. Meddour, J. Uziel, J. Courtieu; "Enantiodifferentiation of acyclic phosphonium salts in chiral liquid crystalline solutions", *Tetrahedron: Asymmetry*; 17, 1424-1429, 2006.
- [78] Dale Poulter; "The Controlled Alkylation de Mono-n-alkylphosphines", *Journal of Organic Chemistry*, 24(31), 230-238, 1966
- [79] D. Villemain, M. A. Didi, B. Makhoukhi; "Selective Synthesis of Mono or Diphosphonium Salts-solvent Effect", *Letters in organic chemistry*, 4, 509-511, 2007.
- [80] T. A. Wolfe, T. Demirel, E. R. Baumann, "Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants", *Clays and Clay Minerals*. 33(4), 301-311, 1985.
- [81] J. Me Atee, "Inorganic-organic cation-exchange on montmorillonite"; *American Mineralogist*, 44, 1230-1236, 1959.
- [82] Ramon Margalef, Pilar Salagre, Elena Fernandez and Carmen Clave; "High efficiency and reusability of iridium complexes adsorbed in montmorillonite clay on catalytic hydrogenation of imines", *Catalysis Letters*; 60, 121-123, 1999.
- [83] B. Tabak, S. F. Afsin, H. Icbudak; "Phenanthroline Cu(II)-Bentonite composite characterization"; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81, 311-314, 2005
- [84] J. I. Young Yoo, Jaeyoun, Taeyoon Lee and Jae-Woo Park, "Organobentonite for sorption and degradation of phenol in the presence of heavy metals. Water and soil pollution, 154, 225-237, 2003.
- [85] M. Crocker, R. M. Herold; "Carbomethoxylation of ethylene catalysed by Pd(II) complexes intercalated in smectite". *Clay Journal of Molecular Catalysis*, 70(2), 209-216, 1991.
- [86] D. Robert, C. L. Guyad, G. Chakrabarti "Studies of metal-organic interactions in model systems pertaining to natural waters", *Journal of Chemistry*, 54, 2600, 1976.
- [87] M. Boufati, H. Ait amar, W. R. Whinnie; "Development of algerian material montmorillonite clay: Adsorption of phenol and, 2-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes". *Conference on Desalination Strategies in South Mediterranean Countries*, 206(1-3), 394-406 Euro Med, 2006.
- [88] J. P. Nguetkam. "Assessment of the surface areas of silica and clay in acid leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, 289, 104-115, 2005.
- [89] R. Valenzuela, "Studies On The Acid Activation Of Brazilian Smectitic Clays". *Química Nova*, 24(3), 345-353, 2001.
- [90] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino; "Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances"; *Water Research*; 37, 1619-1627, 2002.
- [91] T. N. D. C. Dantas, L. T. C. Beltrame, A. A. D. Neto, C. P. D. A. Moura; "Use of microemulsions for removal of color and dyes from textile wastewater"; *J. Chemical Technology and Biotechnology*. 79, 645-650, 2004.
- [92] Y. H. Shen, "Preparation of organobentonite using non-ionic surfactants"; *Chemosphere*; 44, 989-995, 2001.
- [93] G. Sheng, S. Xu, S. A. Boyd, "Co-sorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays"; *Water Research*. 30, 1483-1489, 1996.
- [94] S. Boyd, W. Jaynes, and B. Ross, "Immobilization of Organic Contaminants by Organoclays: Application to Soil Restoration and Hazardous Waste Contaminant", *Organic Substances and Sediments in Water*, Lewis Publishers, 181-200, 1991.
- [95] J. W. Park, P. O. Jaffe, "Partitioning of three nonionic organic compounds between adsorbed surfactants, micelles, and water", *Environmental Science Technology*. 27(11), 2559-2565, 1993.
- [96] R. Gullick, W. Weber, "Evaluation of shale and organoclays as sorbent additives for low permeability soil contaminant barriers", *Environmental Science Technology*, 35(7), 1523-1530, 2001.
- [97] J. Lee, M. Mortland, C. Chiou, S. Boyd. "Shape selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite". *J. Chemical Society*, 85, 2953-2962, 1989.
- [98] F. Bergaya, M. Vayer; "CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex" *Applied Clay Science*, 12(3), 275-280, 1997.
- [99] K. Iain. Breakwell, J. Homer, A. Monique, M. Lawrence, W. Mc whinnie. "Studies of organophilic clays: the distribution quaternary ammonium compound on clay surfaces and the role of impurities" *Polyhedron*, 14(17-18), 2511-2518, 1995.

- [100] M. R. Stockmeyer. "Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites", *Applied Clay Science*, 6, 39–57, 1991.
- [101] H. Favre, G. Lagal, "Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions", *Clay Minerals*. 26, 19–32, 1991.
- [102] D. Dharaiya, S. Jana. « Thermal decomposition of alkyl ammonium ions and its effects on surface polarity of organically treated nanoclay. *Polymer* 46, 10139–10147, 2005.
- [103] A. Hartwig, D. Putz, M. Schartel, M. Wendschuh-Josties, "Combustion behaviour of epoxide based nanocomposites with ammonium and phosphonium bentonites". *Macromolecular Chemistry Physics*. 204, 2247–2257, 2003.
- [104] M. Arroyo, R. Suarez, M. López-Manchado. "Relevant features of bentonite modification with a phosphonium salt". *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 7, 2151–2154, 2006.
- [105] S. A. Boyd, W. F. Janes. "Role of layer charge in organic contaminant sorption by organo-clays". *Applied Clay Science*, 16(1-4), 17-30, 1993
- [106] A. Ozcan. "Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19". *Journal of Hazardous Materials*, 2006.
- [107] W. Xie, R. Xie, W. Pan, D. Hunter. "Thermal stability of quaternary phosphonium modified". *Chemistry of Materials*. 14, 4837–4845, 2002.
- [108] B. Makhouki., M. A. Didi., D. Villemin. «Modification of Bentonite with Diphosphonium salts: Synthesis and Characterisation». *Materials Letters*, 62(16), 2493-2496, 2008.
- [109] R. E. Grim, W. H. Allaway. "Reaction of different clay minerals with some organic cations". *J. American Ceram. Soc.* 30(5), 137-142, 1947.
- [110] H. Pitsch, I. Kabare. "Sorption of major cations on pure and composite clayed materials". *Applied Clay Science*, 7, 239-243, 1992.
- [111] M. Janek, G. Lagaly. "Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study" *Colloid and Polymer Science*, 281, 293–301, 2003.
- [112] Ebru Günister, Sevim Işçi. "Effect of cationic surfactant adsorption on the rheological and surface properties of bentonite dispersions". *Journal of Colloid and Interface Science*. 303, 137–141, 2006.
- [113] A. Murinen. "Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite". *Applied Clay Science*. 16, 1–13, 2000.
- [114] A. Neaman, M. Manuel Pelletier, F. Villieras. « The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite ». *Applied Clay Science*. 22, 2153–168, 2003.
- [115] N. Rauf, M. Ikram, S. S. Tahir, " Adsorption studies of Cu(II) from aqueous/acidic solutions onto bentonite. Adsorption". *Science. Technol.* 17, 431–440, 1999.
- [116] B. L. Sazhney . "Selective sorption and fixation of cations by clay". *Clays and clay minerals*, 20, 93-100, 1992.
- [117] A. Patzko, I. Dekany, "Ion exchange and molecular adsorption of a cationic surfactant on clay minerals", *Colloids and Surfaces*, A.71, 299-307, 1993.
- [118] W. F. Jaynes, G. F. Vance, «Sorption de BTEX par des organo-argiles: perfectionnement et équivalence des complexes de couche intercalaire», *Journal of sol-gel science and technology*. 60 (8) 1742–1749, 1996.
- [119] N. Baccile, J. Maquet. «Étude par des expériences Hector ^1H - ^{29}Si des interfaces tensioactif/silice dans des matériaux méso structurés à porosité ordonnée » *Académie des sciences*. Published by Elsevier SAS, 9(3-4), 478-484, 2006.
- [120] C. E. Chitour. « l'adsorption gaz-solide et liquide-solide ». *Physico-chimie des Surfaces: Tome 2*, 2^{ème} édition, OPU, Alger, 2004.
- [121] B. Hamdi, Z. Kessaissia, J. B. Donnet. "Variation of surface energy of a bentonite by chemical and thermal treatments". *Annales de Chimie: Science des Matériaux*, 24(1), 1, 63-73, 1999.
- [122] J. Madejová, J. Bujdák, M. Janek, P. Komadel " Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite". *Spectrochimica Acta, Part A* 54(10), 1397–1406, 1998.
- [123] C. Breen., J. Madejová, P. Komadel. " High-pH alteration of argillaceous rocks: An experimental and modeling study". *Journal of Materials Chemistry*, 5, 496-474, 1995.

Références bibliographiques

- [124] S. Komarneni, C. A. Fyfe, G. J. Kennedy, H. Strohbl. "Application of Compositionally Diphasic Xerogels for Enhanced Densification of the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ". J. American. Ceramic. Society, 69, 645, 1986.
- [125] P. Komaděl, J. Bujdak, J. Madejova, V. Sucha, F. Elsass. "Effect of non-swelling layers on the dissolution of reduced-charge montmorillonite in hydrochloric acid" *Clay Minerals*, 31(3), 333-345, 1996.
- [126] J. Baham, G. Sposito. "Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions" *J. Environmental. Quality*. 23, 147-153, 1994.
- [127] G. Grigoropoulou, P. Stathi, M. A. Karakassides, M. Louloudi et Y. Eligiannakis. "Functionalized SiO_2 with N-, S-containing ligands for Pb(II) and Cd(II) adsorption" *Colloids and Surfaces Physicochemical and Engineering Aspects*, 320(1-3), 25-35, 2008.
- [128] P. N. Pathak, G. R. Choppin. "Complexation studies of Co^{2+} ion with orthosilicic acid". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 267(1), 175-182, 2005.
- [129] J. Madejova, P. Komadél, B. Cícel "Infrared study of octahedral site populations in smectites", *Clay Minerals*; 29(3), 319-326, 1994.
- [130] A. Mastalir, Z. Kiraly, G. Szollosi, M Bartoky. "Preparation of organophilic Pd-montmorillonite; an efficient catalyst in alkyne semihydrogenation". *Journal of Catalysis*. 194, 146-152, 2000.
- [131] H.A. Patel, R.S. Somani, H.C. Bajaj, R.V. Jasra. "Synthesis and characterization of organic bentonite using Gujarat and Rajasthan clays". *Current Science*, 92, 1004-1009, 2007.
- [132] D. Langmuir, "Aqueous Environmental Geochemistry", Prentice Hall, Upper Saddle River, 600, 1997.
- [133] S. Anderson, G. Sposito. "Cesium-adsorption method for measuring accessible structure surface charge". *Soil Science, Society of American Journal*. 55, 1569-1576, 1991.

Résumé

L'objectif de notre étude est d'améliorer les propriétés de sorption de la bentonite vis à vis les colorants qui sont classés parmi les produits les plus toxiques. La première partie du travail concerne la préparation et la caractérisation des bentonites modifiées avec les sels de diphosphonium (ortho, meta, para) TPhPMB. Les bentonites modifiées sont obtenues par échange cationique entre les cations inorganiques qui se trouvent dans les feuillets de la bentonite et les cations des sels de diphosphonium. Cet échange cationique, influe sur la surface de la bentonite et rend hydrophobe et organophile. Pour une meilleure fixation des différents colorants (Rouge Telon, Bleu Telon, Orange Telon) sur les bentonites modifiées, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres physico-chimiques tels que le pH, le temps de rétention et la température. Les isothermes d'adsorption des trois colorants textiles sur les bentonites modifiées ont montré de grandes affinités adsorbants-adsorbats. L'adsorption est influencée surtout par le caractère hydrophobe, l'espacement des feuillets de la bentonite et le volume des molécules de colorants. Dans une deuxième étape de l'étude, nous avons étudié l'adsorption des colorants par les bentonites modifiées et cela en présence de cuivre (II). Les résultats obtenus montrent que les capacités d'adsorption des colorants sur les bentonites sont meilleures lorsque le colorant est sous forme complexé avec le cuivre(II).

Mots clés : bentonite, intercalation, sels de diphosphonium, adsorption, colorants textiles, complexe de cuivre.

Abstract

The objective of our study is of improved the properties of sorption of the bentonite face to face the colouring agents which are classified among the most toxic products in the world. The first part of the work concerns the synthesis of the bentonite modified with diphosphonium salt (ortho, meta, para) TPhPMB. The modified bentonite is obtained by the substitution of the inorganic cations of the sodium which are in the sites of exchanges between the layers of the clay by the cations of the cationic salt diphosphonium with quantities which do not exceed the cationic exchange capacity. This reaction of replacement on the solid surface product of the clays materials characterized by a reduced coefficient of hydration and the sites of hydrophobic adsorption in the space interfoliaire. For a better fixation of the various colouring agents (Red Telon, Blue Telon and Orange Telon) on the modified bentonite, we have determined the physico-chemical parameters such as the pH, the retention time and the temperature. The adsorption of three dyes (Red Telon, Blue Telon and Orange Telon) onto modified bentonites showed generally a very high adsorbent-adsorbate affinity. The adsorption was influenced by the hydrophobic character, the spacing between of bentonite layers, and the volume of the dye molecules. The second study was interested to study the capacity of adsorption of the coloring in presence of copper (II). The experimental results of this study showed that the adsorption of the dyes on the bentonite is better when the dye was complexed.

Key words: bentonite, intercalation, diphosphonium salts, adsorption, textile dyes, copper complex.

ملخص

الهدف من هذا البحث تحسين عملية امتصاص الصلصال نسبة للأصبغة التي تمثل نوع من بين المواد الأكثر تسمما. الجزء الأول من هذا العمل تمثل في تحضير صلصال منشط بمركبات الفوسفونيوم الثنائية. الصلصال المنشط ثم تحضيره بتبديل المركبات اللاعضوية ذات الشحنة الموجبة المتواجدة بين طبقات الصلصال بمركبات الفوسفونيوم الثنائية نسب لا تفوق قدرة التغير الخاصة بالصلصال. ان هذه العملية تؤدي الى تغيير خاصية المساحة السطحية للصلصال وذلك بتخفيض قدرة الاماهة وجعل مواقع الامتصاص هايدروفوب بين الطبقات. من أجل تحسين عملية امتصاص الأنواع الثلاث من أصبغة النسيج (احمر التلون, ازرق التلون, وبرتقالي التلون) على الصلصال. كما و أظهرت دراسة عملية الامتصاص لثلاثة أنواع من أصبغة النسيج (احمر التلون, ازرق التلون و برتقالي التلون) على الصلصال المعدل اتساقا كبيرا لصفة التلامس و التثبيت. كما و تم الاستنتاج بان عملية الامتصاص أثر بصورة أساسية بالصفات الآتية: الهايدروفوب- المسافات بين طبقات الصلصال و حجم جزيئات الصبغة. بالنسبة للجزء الثاني قد تمثل في دراسة قدرة امتصاص الأصبغة و ذلك عند تواجد ذرات النحاس (II) في المحلول. النتائج التجريبية قامت بتثبيت ان قدرة امتصاص أصبغة النسيج على الصلصال متزايدة لما تكون هذه الاصبغة على شكل مركب.

الكلمات الرئيسية: الصلصال- أملاح الفوسفونيوم- الامتصاص- الصلصال - أصبغة النسيج- المركبات النحاسية.