

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

Université Dr. Moulay Tahar-SAIDA-
Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme Master en chimie
Option: Chimie Inorganique & Environnement
Thème:

**ETUDE DE L'ELIMINATION DE LA RHODAMINE B PAR
ADSORPTION SUR LA BENTONITE BRUTE ET TRAITEE**

Présenté par :

- M^r CHOUMANE Ahmed

- M^{elle} MAHSAR Wahiba

Devant le jury composé de:

M ^r M. KAID	Président	Maitre des conférences A	Univ. SAIDA
M ^{me} O. KOURAT	Examinatrice	Maitre assistante A	Univ. SAIDA
M ^r T. KEBIR	Examineur	Maitre des conférences B	Univ. SAIDA
M ^r B. GUEZZEN	Rapporteur	Maitre assistant A	Univ. SAIDA

2013/2014

Nous remercions dieu qui nous à donné la force et la volonté d'accomplir ce modeste travail.

Cette tache n'aurai pu aboutir sans le soutien de plusieurs personnes aux quels nous exprimons ici toute notre reconnaissances et sympathie.

*On remercie notre encadreur **M^r B.GUEZZEN** pour avoir diriger ce travail, pour ses précieux conseils, qu'il n'a pas hésiter à nous fournir et surtout ses remarques et son aide précieuses.*

*Je remercie vivement Monsieur **M^r M.KAID** maître des conférences A à l'université Dr Moulay Tahar de Saida, pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter de présider ce jury.*

*Je tiens à remercier Monsieur **M^r T.KEBIR**, Maitre des conférences B à l'université Dr Moulay Tahar de Saida pour le temps consacré à juger ce travail et faire partie du jury.*

*J'exprime ma vive reconnaissance à **M^{me} O.KOURAT**, Maitre assistante A à l'université Dr Moulay Tahar de Saida pour l'intérêt qu'elle a bien voulu manifester à ce travail.*

Nous remercions également tous les enseignants qui ont contribués efficacement à notre formation.

Enfin nous remercions vivement tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce mémoire.

Ce travail est dédié à :

*Mes très chers parents, qui ont toujours cru en moi et qui ont mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour que je réussisse dans mes études.
Que Dieu l'ai récompense pour tous leurs bienfaits.*

*Mes frères : **Younes , Salmane , Abd el Ouadoud** et surtout la petite
Angèle **Kawtar** .*

*A ma fiancée **Amina** qui j'aime.*

*A ma tante, Chaque cousins et cousines surtout **Salah , Abdellatif** ,
Mohamed et **Toufik** .*

*Mes meilleurs amis : **Khaled , Mimoune** .*

*A mes amis de Forever : **Abdeldjalil, Sofiane, Mezouar** et **Islam***

A ma promotion 2013-2014

Enfin je le dédie à tous mes amis que je n'ai pas cités et à tous ceux qui me connaissent
Qu'ils trouvent à travers ce travail ma sincère reconnaissance.

Sommaire

Introduction générale		01
<i>Etude bibliographique</i>		
Chapitre I		
Généralité sur L'adsorption		
I.1	Introduction	03
I.2	Définitions	03
I.3	Les types d'adsorption	03
I.3.1	Adsorption physique	03
I.3.2	Adsorption chimique	04
I.4	Les modèles cinétiques d'adsorption	04
I.4.1	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	05
I.4.2	Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre	05
I.5	Classification des isothermes d'adsorption	05
I.6	Différents types d'isothermes d'adsorption	06
I.6.1	Capacité d'adsorption	06
I.6.2	Isotherme de Langmuir	07
I.6.3	Isotherme de Freundlich	08
I.6.4	Isotherme BET	08
I.7	Aspect énergétique de l'adsorption	09
Chapitre II		
Généralité sur Les argiles		
II.1	Introduction	10
	..	
II.2	Définition	10
	.	
II.3	Structure des minéraux argileux	11
II.3.1	Couche tétraédrique	11
II.3.2	Couche octaédrique	11
II.4	Minéraux argileux	12
II.4.1	Les minéraux à 7 Å ou type 1:1(T-O)	12

II.4.2	Les minéraux à 10 Å ou type 2:1 (T-O-T)	13
II.4.2.1	Les illites	13
II.4.2.2	Les smectites	13
II.4.2.3	Les vermiculites	13
II.4.3	Les minéraux à 14 Å ou type 2:1 :1 (T-O-T-O)	14
II.4.4	Le minéral inter-stratifié	14
II.4.5	Les minéraux fibreux	14
II.5	Montmorillonite	15
	..	
II.5.1	Structure de la montmorillonite	16
II.6	Les propriétés physico – chimiques des argiles	16
II.7	Généralités sur la bentonite	17
II.7.1	Définition	17
II.7.2	Origine de la bentonite	17
II.7.3	Structure de la bentonite	18
II.7.4	Application de la bentonite	19
II.7.5	Les types de bentonite	19
II.7.5.1	Bentonite sodique	19
II.7.5.2	Bentonite calcique	19
II.7.5.3	Bentonite activée	19
	Chapitre III	
	Les colorants	
III.1	Historique	20
	.	
III.2	Définition	20
III.3	Classification des colorants	20
III.3.1	Classification technologique	20
III.3.2	Classification technique	21
III.3.2.1	Les colorants naturels	21
III.3.2.2	Les colorants synthétiques	21
III.3.3	Classification chimique	21
III.3.3.1	Les Colorants azoïques	22
III.3.3.2	Les colorants anthraquinoniques	22
III.3.3.3	Les colorants du diphenylamine et du triphenylméthane	22

III.3.3.4	Les colorants polyethniques	23
III.3.3.5	Colorants au soufre	23
III.3.3.6	Les colorants d'alambic	24
III.3.3.7	Phtalocyanines	24
III.3.3.8	Les colorants quinoléiques	24
III.3.3.9	Colorants indigoïdes	25
III.3.3.1	Les colorants xanthènes	25
0		
III.3.3.1	Les colorants nitrés et nitrosés	26
1		
III.3.4	Classification tinctoriale	26
III.3.4.1	Colorants réactifs	26
III.3.4.2	Colorants directs	27
III.3.4.3	Colorants dispersés.....	27
III.3.4.4	Les colorants acides ou anioniques	27
III.3.4.5	Les colorants basiques ou cationiques	27
III.3.4.6	Les colorants à mordants.....	28
III.3.4.7	Colorants de cuve.....	28
III.4	Utilisation et application des colorants	28
III.5	Toxicité des colorants	29
III.6	Aperçu sur le Rhodamine B.	29
III.6.1	structure de la rhodamine B	30
III.6.2	propriétés physique et chimique de la rhodamine B	30
III.6.3	Toxicité	31

Partie Expérimentale

I.	REACTIFS ET APPAREILS UTILISES	32
I.1	Réactifs utilisés	32
I.2	Appareils et instruments utilisés	32
II.	Préparation et caractérisation de la bentonite purifiée	33
II.1	Protocole d'obtention de la bentonite sodique	33
II.1.1	Nature et origine de l'échantillon argileux	33

II.1.2	Purification de l'argile	33
a)	Préparation des échantillons d'argile	33
b)	Lavage avec l'eau distillée (sédimentation)	33
c)	Lavage avec HCl	34
d)	Lavage avec H ₂ O ₂	34
e)	Saturation avec NaCl	34
II.2	Caractérisations	34
II.2.1	Analyse chimique	35
II.2.2	Caractérisation par spectroscopie infrarouge	35
II.2.3	Caractérisation par analyse BET	35
II.2.4	Détermination de la perte au feu	35
II.2.5	Taux d'humidité	36
II.2.6	Indice de gonflement (IG)	36
II.2.7	Mesure du pH	36
II.2.8	Colloïdalité	36
III.	REALISATION DES ADSORPTIONS DU RHODAMINE B PAR LES BENTONITES BRUTE ET SODIQUE	37
III.1	Réalisation de l'adsorption	37
III.2	Procédure de dosage	37
III.2.1	Détermination de λ_{\max}	37
III.2.2	Établissement de la courbe d'étalonnage.....	37
III.3	Optimisation des paramètres d'adsorption	38
III.3.1	Effet du temps d'agitation et de la température	38
III.3.2	Effet du temps d'agitation et de la concentration initiale du colorant.....	38
III.3.3	Effet du temps d'agitation et du pH _i	38
III.3.4	Effet de la masse d'argile	38
III.4	Évaluation	38

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I.	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX DE TRAITEMENT ETUDIES	40
I.1	Paramètres physico-chimiques	40
I.2	Analyse chimique	41
I.3	Analyse par spectroscopie IR	41
I.4	Analyse BET	43
II	ÉTUDE DE LA SORPTION DU RHODAMINE B PAR LA BENTONITE BRUTE ET SODIQUE. ETUDE COMPARATIV	44
II.1	Etablissement de la courbe d'étalonnage	44
II.2	Etude cinétique	46
II.2.1	Effet du temps de contact et de température	46
II.2.2	Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant	51
II.2.3	Effet du temps de contact et du pH _i	53
II.2.4	Modalisation de cinétique d'adsorption du Rhodamine B	55
II.3	Effet de la masse d'adsorbant	58
II.4	Étude thermodynamique	60
II.5	Isotherme d'adsorption	62
II.5.1	Modélisation de l'isotherme d'adsorption	62
	Conclusion Générale	67

Abréviations

- C_0** : concentration initiale (mg/L)
 C_e : concentration à l'équilibre (mg/L)
 q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)
 q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g)
 q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
R : rendement d'adsorption (%)
 R^2 : coefficient de corrélation
T : température absolue (K)
t : temps de contact (min)
V : volume de la solution (L)
 ΔG° : variation de l'enthalpie libre standard (J/mol)
 ΔS° : variation de l'entropie standard (J/mol.K)
 ΔH° : variation de l'enthalpie standard (J/mol)
 λ : longueur d'onde (nm)
H : humidité initiale (%)
 K_1 & K_2 : constante de vitesse d'adsorption (g/min mg)
 K_d : constante de distribution d'adsorption
m : masse d'adsorption introduite en solution (g)
A : absorbance ou densité optique
 I_0 : intensité du faisceau incident
I : intensité du faisceau émergent de la solution
 ϵ : coefficient d'extinction molaire (L. cm⁻¹mol⁻¹)
l : longueur de parcours optique (cm)
B : bentonite brute
B-Na : bentonite traitée
T-O : Tétraédrique - octaédrique
T-O-T : Tétraédrique - octaédrique - Tétraédrique
T-O-T-O : Tétraédrique - octaédrique - Tétraédrique - octaédrique
pHi : pH initial de la phase aqueuse

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (colorants, métaux lourds, phénols,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. Leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physique-chimique et biologique assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives.

Les traitements physico-chimiques communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation, etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels. Malgré leur rapidité, ces méthodes se sont avérées peu efficaces compte tenu des normes exigées sur ces rejets. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou synthétique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en colorant à partir de solution. Parmi ces matériaux la bentonite qui a fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption, une importante surface spécifique.

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour centre d'intérêt principal l'élaboration et la caractérisation des échantillons de la bentonite brute et traitée, ont s'intéressent à l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de la rhodamine B par ces deux échantillons d'argile.

Ce mémoire est constitué de trois parties:

- ✓ La première est une partie bibliographique qui traitera en premier lieu des informations sur le phénomène d'adsorption, quelques généralités sur les argiles et les colorants.
- ✓ La deuxième partie rassemblera tous les moyens d'analyse et les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude.
- ✓ La troisième partie présentera tous les résultats expérimentaux et leurs discussions. A

l'issue de ce travail, une conclusion générale.



I.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). C'est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [1].

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Ils sont soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, et 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 [2].

I.2 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [3]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [4].

I.3 Types d'adsorption

I.3.1 Adsorption physique

Elle est caractérisée par des faibles forces d'interaction, la liaison adsorbat-adsorbant sont de type Van Der Waals ou pont hydrogène. La physisorption est un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre 10 Kcal par mole, il est réversible et favorisé par l'abaissement de température [5].



I.3.2 Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole.

Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [6].

La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du tableau suivant:

Tableau 1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [7].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Énergie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Élevé
Nature de liaison	Physique	Chimique
Énergie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
État de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

I.4 Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, dans notre cas elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants:



I.4.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante:

(1)

q_e et q_t : capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement

k_1 : est la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

L'intégration de l'équation donne:

(2)

I.4.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimio sorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante:

(3)

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

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

(4)

I.5 Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes (**Figure 1**):

- ✓ **Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement;
- ✓ **Les isothermes de type L** (dite Langmuir): sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de



l'adsorbant sont orientées à plat;

- ✓ **Les isothermes de type H** (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté;
- ✓ **Les isothermes de type C**: sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [8].

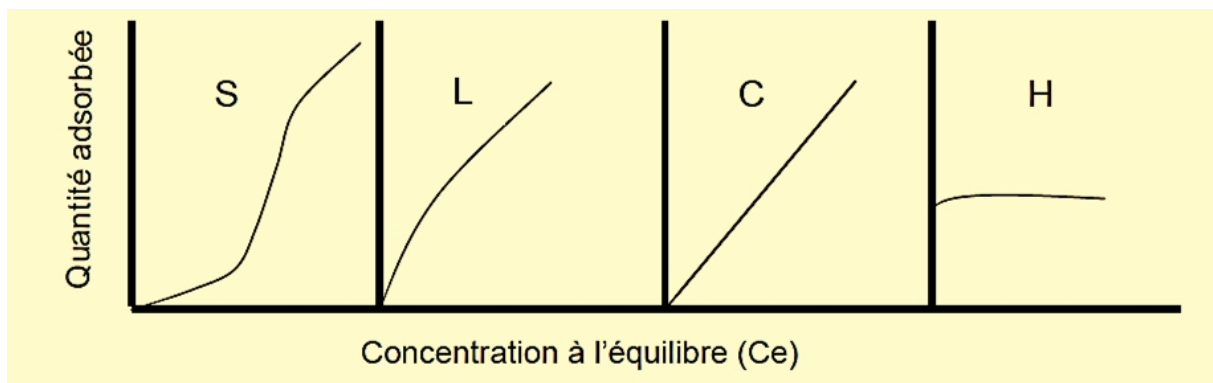


Figure 1: Représentation des différentes isothermes d'adsorption [9].

I.6 Différents types d'isothermes d'adsorption

I.6.1 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbant (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant, etc).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [10].

(5)

Sachant que:

q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/L) à $t = 0$.

C_t : Concentration du substrat (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption.



V: Volume de la solution (L).

m: Masse du support (g).

I.6.2 Isotherme de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant.

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies:

- ✓ l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini.
- ✓ Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- ✓ l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins [11].

Il est décrit par l'expression suivante: [12]

(6)

Avec

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption ».

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre.

q_m : Capacité d'adsorption à la saturation et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

b: constant d'équilibre caractérisation l'adsorbant, dépendent des condition expérimental.

La linéarisation de l'équation (5) conduit à l'équation suivante: [13]

(7)

I.6.3 Isotherme de Freundlich [14]

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.



L'équation de Freundlich est donnée sous la forme:

(8)

q_e et C_e étant la capacité d'adsorption et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre respectivement.

K et n , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Les deux paramètres de Freundlich K et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (8) pour donner:

(9)

I.6.4 Isotherme BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Le modèle BET est basé sur l'hypothèse que les molécules peuvent s'adsorber à la surface de l'adsorbant en plusieurs couches. Ce modèle est utilisé par de nombreux auteurs pour décrire l'adsorption à l'équilibre de composés organiques volatils dans les sols et leurs constituants. L'allure de l'isotherme est très différente de celle des isothermes de Langmuir ou de Freundlich. On observe en effet un premier palier correspondant à la saturation de la 1^{ère} couche, puis une reprise de l'adsorption correspondant à la formation de multicouches moléculaires (phénomène non traduit par les modèles de Langmuir et Freundlich).

(10)

q_e : Teneur dans l'adsorbant à l'équilibre,

C_e : Concentration en solution à l'équilibre,


q_m : Valeur de q correspondant à une couche complète adsorbée,

C_s : Concentration en solution à saturation de l'adsorbant,

A : Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

I.7 Aspect énergétique de l'adsorption [15]

D'une façon générale une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécule sur une


surface, la variation globale d'énergie qui en résulte peut s'écrire selon l'équation (11):

(11)

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique () qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante, et un terme entropique () qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

La relation thermodynamique (11) associée à la relation de Van't Hoff ($\ln k_d$) nous permet d'aboutir à l'équation:

(12)

Avec

K_d : constante de distribution de sorption,

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

T : température (K).

II.1 Introduction

Les matériaux argileux sont connus et utilisés par l'homme dès l'aube de son histoire. Le concept d'argile a été conçu, avec le développement et la maturité des techniques d'investigation (RX, granulométrie), à partir des premières analyses chimiques réalisées sur le kaolin, au début de 18^{ème} siècle. En effet, depuis l'ère préhistorique jusqu'à l'avènement de l'ère industrielle, les argiles ont traversé les millénaires en prenant de plus en plus d'importance au sein de la société. Ainsi, de nos jours, les argiles naturelles sont employées dans des domaines aussi divers que la céramique, le forage pétrolier, le bâtiment, la médecine et la dépollution. Cependant, l'inhomogénéité de la taille des particules et de la composition chimique, ainsi que la présence d'impuretés, limitent leur utilisation en chimie fine et en pétrochimie. Un traitement préalable est souvent nécessaire [16].

II.2 Définition

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches: altération physique est due à des variations de température, alors que l'altération chimique provient du contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. La famille des minéraux argileux regroupe tous les aluminosilicates plus ou moins hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates, et qui se présentent sous forme de fines particules de taille inférieure à 2 μm . En tant que roche et matière première brute, l'argile est le plus souvent mélangée à des espèces non argileuses telles que la silice (quartz et cristobalite), les carbonates (calcite et dolomie), les oxydes et les hydroxydes de fer et d'aluminium et les matières organiques [17].

Tableau 2: Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile [17].

Eléments	Pourcentage (%)
Silice	40 à 60
Alumine	15 à 48
Fer	0.5 à 4
Calcium	0.15 à 5
Potassium	0.85 à 4
Magnésium	0.05 à 2
Autre sels minéraux	4 à 15

II.3 Structure des minéraux argileux

La majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates lamellaires ou fibreuses organisés en feuillets, d'où leur nom de phyllites. Ce type de structure est caractérisé par une très grande surface spécifique associée à des propriétés physico-chimiques très particulières qui expliquent la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations dans le réseau ou adsorbés en surface.

La structure de base des silicates phylliteux est définie par deux motifs structuraux. Un motif tétraédrique et un motif octaédrique disposé suivant des plans qui constituent les couches.

II.3.1 Couche tétraédrique (Te)

Cette couche est formée par l'enchaînement des plusieurs tétraèdres (SiO_4) chaque atome de silicium est coordonnée à quatre atomes d'oxygènes, ces atomes se trouvent sur les sommets d'un tétraèdre régulier dont le centre est occupé par un atome de silicium. Le schéma de la couche tétraédrique est représenté sur la [Figure 2](#).

II.3.2 Couche octaédrique (Oc)

Elle est constituée par l'accolement des unités d'octaèdres. Dans cette couche ([Figure 3](#)) chaque atome d'aluminium est coordonné par six atomes d'oxygènes. Dans chaque octaèdre deux des atomes d'oxygènes appartiennent à un groupement hydroxyle. Les atomes d'oxygènes sont partagés par les octaèdres voisins. Les centres des octaèdres peuvent être occupés soit par des ions trivalents (Al^{+3} , Fe^{+3}) ou divalent (Mg^{+2} , Ca^{+2}).

Les feuillets sont séparés par des espaces inter-feuillets pouvant renfermer des cations. La cohésion est très grande dans le plan du feuillet, mais plus faible latéralement, ce qui confère à ces minéraux des propriétés plastiques (kaolin), ou des clivages particulièrement nets (mica). L'association d'un feuillet et d'un espace inter-foliaire représente l'équidistance basale (d) de l'unité structurale [18].

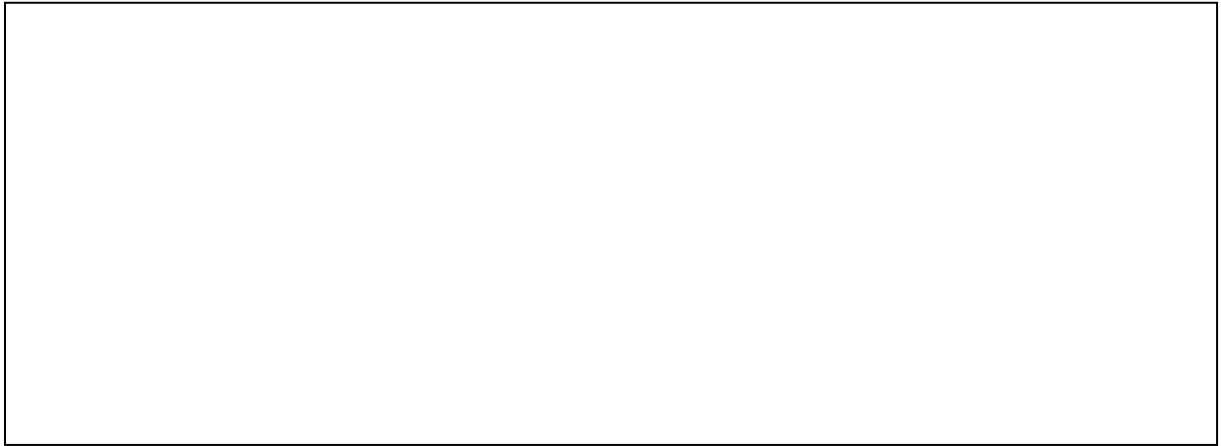


Figure 2: Représentation schématique de la couche tétraédrique.



Figure 3: Représentation schématique de la couche octaédrique

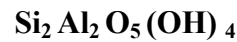
II.4 Minéraux argileux

Selon la nature et l'épaisseur de l'inter-feuillet, l'empilement du feuillet élémentaire en couches octaédriques (Oc) et tétraédriques (Te), et la composition minéralogique, on distingue les principales espèces de minéraux argileux suivantes [18].

II.4.1 Les minéraux à 7 Å ou type 1:1(T-O)

Le feuillet élémentaire est constitué d'une couche tétraédrique (Te) et d'une couche octaédrique (Oc). Le principal minéral de ce groupe est la kaolinite. Dans la couche

octaédrique, deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par des cations Al^{3+} , tandis que la couche tétraédrique est dépourvue en principes de substitution isomorphe. Le feuillet est en générale électriquement neutre et se caractérise par son équidistance basale de 7Å et sa capacité d'échange cationique (CEC) est très faible (0.03 à 0.15még/g). La formule générale est :

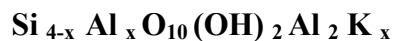


II.4.2 Les minéraux à 10 Å ou type 2:1 (T-O-T)

Le feuillet est formé d'une couche octaédrique (Oc) prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (Te). Des substitutions peuvent se produire en position tétraédrique (Si→Al) ou en position octaédrique (Al→Mg). Un déficit de charge négative résultante est distribué sur les atomes d'oxygènes de la surface des feuillets, et la compensation de ces charges est effectuée par des cations en position inter foliaire. Les principaux minéraux de ce groupe:

II.4.2.1 Les illites

Ce sont des phyllites dont le déficit de charge est compensé par des cations K^+ adsorbés dans l'espace inter foliaire. L'équidistant réticulaire est de 10Å , et la formule générale est:



Où x varie de 0,5 à 0,75

II.4.2.2 Les smectites

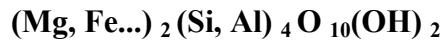
Ce sont des minéraux avec un empilement désordonné de feuillets. Chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Cette désorganisation et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement et l'adsorption de divers cations, de l'eau, et des molécules organiques dans l'espace inter-foliaire.

Les smectites regroupent plusieurs minéraux tels que les montmorillonites, les saponites, les beidellites et les nontronites.

II.4.2.3 Les vermiculites

La structure des vermiculites est proche de celle des smectites, elles ne possèdent pas les propriétés essentielles de gonflement. La couche octaédrique des vermiculites contient du

Fe et du Mg. La formule générale est :



II.4.3 Les minéraux à 14 Å ou type 2:1 :1 (T-O-T-O)

Se sont des phyllites de structure similaire à celle des illites et des smectites, sur le quel se place un feuillet d'octaèdre de magnésie du type brucite $\text{Mg} [\text{OH}]_6$. Cette couche est stable et l'écart réticulaire est fixé à 14 Å. Le principal minéral de ce groupe est celui des chlorites.

II.4.4 Le minéral inter-stratifié

Ce sont des minéraux dans lesquels alternent des feuillets, ou le plus souvent, existe des espaces inter-foliaires de largeurs différentes. L'alternance régulière (séquences répétitives) de l'empilement des différents types de feuillets des minéraux argileux est considérée inter-stratifiée déterminable.

II.4.5 Les minéraux fibreux

Les feuillets sont discontinus et forment des rubans. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulgite ou paligorskite. Les principales caractéristiques des minéraux phyllitiques sont regroupées dans le **Tableau 3**. La représentation des principaux groupes de minéraux argileux sont présentés dans la **Figure 4** [19].

Tableau 3:Caractéristiques des minéraux phyllitiques

Nom	Type	Nombre de feuillets par particule	Diamètre d'une particule (µm)	Epaisseur d'une particule (µm)	Surface spécifique (m ² /g)	C.E.C (méq/ 100g)
Kaolinite	1:1	100-200	0,1-4	1-10	10-20	3-15
Illite	2:1	1-10	0,1-1	0.003-0.01	65-100	10-40
Montmorillonite (smectite)	2:1	1	0.1	0.001	700-840	80-150
Chlorite	2:1:1	1	0.1	0.005	800	10-40

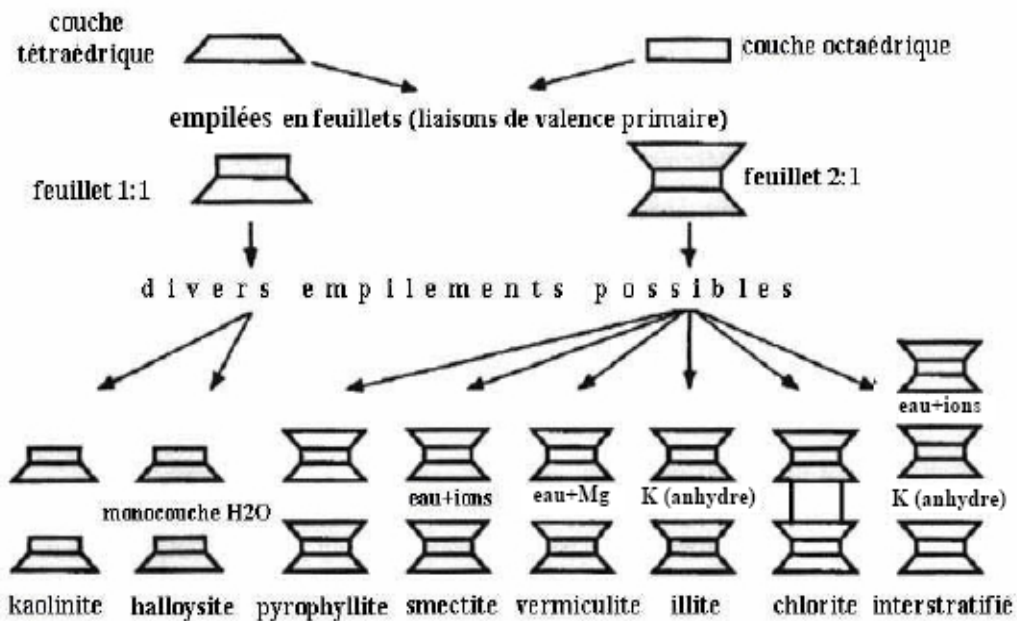


Figure 4: Représentation schématique de quelques groupes de minéraux argileux TO (1:1) et TOT (2:1) [20]

II.5 Montmorillonite

La montmorillonite fut découverte dans la région de Montmorillon, dans la Vienne (France). C'est une argile dégraissante appartenant à la famille des argiles lamellaires, les smectites (minéraux à 10Å° type 2/1). La montmorillonite naturelle est caractéristique de milieux sédimentaires relativement riches en base, particulièrement en oxyde de magnésium (milieu faiblement ou nettement basique).

Des petites quantités de montmorillonite peuvent être trouvées dans les sols de prairies et les sols désertiques. Elle est fréquemment rencontrée comme produit d'altération de roches éruptives acides et peut être issue de la dégradation de cendres volcaniques. Certains

minéraux forment une montmorillonite par altération hydrothermale. La montmorillonite constitue une phase importante de la bentonite, celle-ci peut renfermer d'autres inclusions minéralogiques telles que l'illite, la kaolinite, et la beidellite [21].

II.5.1 Structure de la montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été établie à partir de travaux de Hoffman et col. [22], Marshall [23] et Hendriks [24].

Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique (Oc) intercalée entre deux couches tétraédriques (Te). Des substitutions isomorphiques pouvant se produire en position octaédrique par des ions divalents ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}$) ou trivalent ($Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$) lui conférant un déficit de charge négative, compensée par des cations échangeables situés dans l'espace inter-foliaire. La composition chimique de la maille élémentaire dans le cas idéal tenant compte de la présence de cation échangeable et de l'eau d'hydratation est la suivante:



Avec

M: Cation échangeable en dehors du feuillet

VI et **IV**: Positions octaédriques et tétraédriques, respectivement

X: Nombre de cations (x varie de 0,5 à 0,85)

II.6 Les propriétés physico – chimiques des argiles

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes:

- Elles sont fragiles, elles cassent et se raient facilement.
- Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées.
- Elles sont transformables, on peut les cuire pour obtenir des céramiques.
- Elles sont miscibles à l'eau, elles ne se dissolvent pas mais gonflent pour former une pâte.

Les argiles se différencient par leurs propriétés absorbantes et adsorbantes. Les argiles à structure fibreuse ont un pouvoir absorbant élevé. Elles peuvent absorber jusqu'à 40 % de leur poids en liquide. Elles ont donc des vertus nettoyantes qui leur permettent d'absorber les

impuretés ou d'éliminer les mauvaises odeurs.

Les argiles à structure en feuillets ont un pouvoir adsorbant élevé (ce qui ne les dispense pas dans certains cas d'un pouvoir absorbant efficace). Elles ont un intérêt important pour traiter les problèmes intestinaux. Grâce à ce pouvoir d'adsorption, elles désintoxiquent en captant les virus, les bactéries et les pesticides et autres molécules indésirables.

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible: les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait [25].

II.7 Généralités sur la bentonite

II.7.1 Définition

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [26].

II.7.2 Origine de la bentonite

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

Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [27].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [28].

II.7.3 Structure de la bentonite

La montmorillonite (**Figure 5**) est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicate 2:1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+) situés principalement entre ces couches silicates; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité [29].

Figure 5: structure de la bentonite [30].

II.7.4 Application de la bentonite

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

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

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante [30].

II.7.5 Types de bentonites

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont:

II.7.5.1 Bentonite sodique

Ce sont des argiles rares. Leur ion interfoliaire ou échangeable est Na^+ . Elles ont un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois) [31].

II.7.5.2 Bentonite calcique

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elles

contiennent essentiellement des ions (Ca^{2+}) en position inter foliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial [32].

II.7.5.3 Bentonite activée

Bentonites permutées activées pas des adjuvants tels que les polymères hydrosolubles.

Chapitre III Les colorants

III.1 Historique

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyes and colorists » (UK) et par « American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles: leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [33].

III.2 Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée [34].

III.3 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

III.3.1 Classification technologique

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée.

Cette classification comprend trois éléments:

✓ Le nom générique de la classe d'application.

✓ La couleur.

Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "couleur index ".

Chapitre III Les colorants

III.3.2 Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [35].

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse:

- ✓ Colorants naturels.
- ✓ Colorants synthétiques.

III.3.2.1 Les colorants naturels

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

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

III.3.2.2 Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [36].

Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [37].

III.3.3 Classification chimique

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



groupe chromophore.

Chapitre III Les colorants

III.3.3.1 Les Colorants azoïques

Le groupement chromophore (-N=N-) a été découvert par P.Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques [38].

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau [39].

III.3.3.2 Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques.

La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone (**Figure 6**) qui présente le groupe chromophore carbonyle (>C=O) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [40].

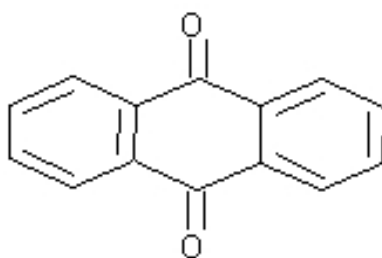


Figure 6: La molécule anthraquinone

(9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)



III.3.3.3 Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un

Chapitre III Les colorants

hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés a un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille. Un exemple d'un tel colorant est le jaune 2 (**Figure 7**):

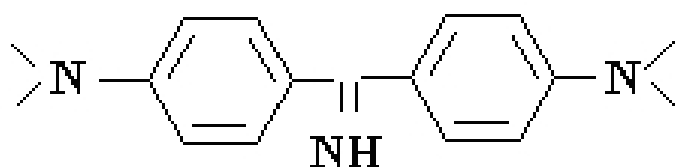


Figure 7: Jaune 2 (colorant diphénylamine)

III.3.3.4 Les colorants polyméthiniques

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

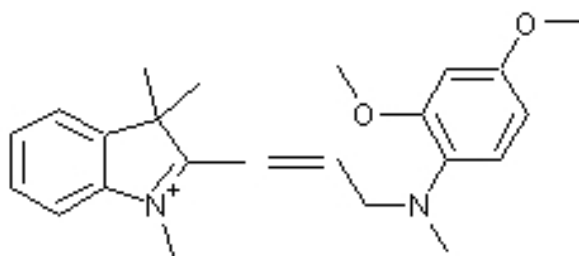


Figure 8: Jaune 11

III.3.3.5 Colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de naisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [41].

Chapitre III Les colorants

III.3.3.6 Les colorants d'alambic

Ces colorants donnent une couleur bleu (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leuco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [42].

III.3.3.7 Phtalocyanines

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable (Figure 9). Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [43].

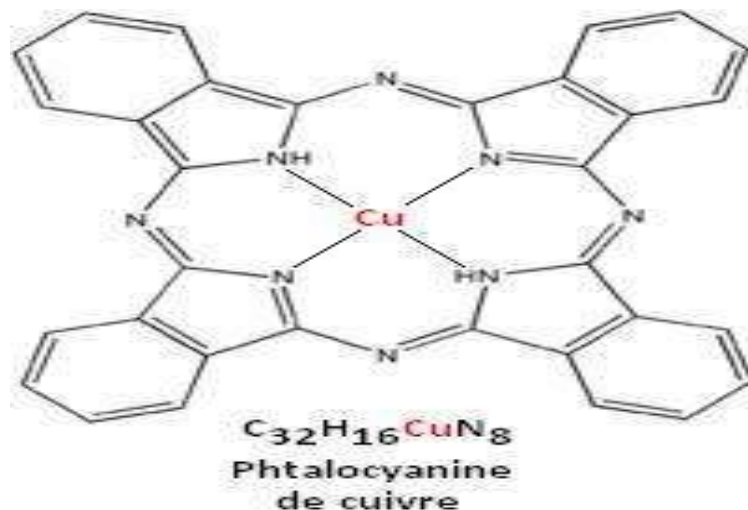


Figure 9: Structure de phtalocyanine de cuivre

III.3.3.8 Les colorants quinoléiques

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quinoléine et n-quinoldiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [44]. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

Chapitre III Les colorants

III.3.3.9 Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [45].

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante:

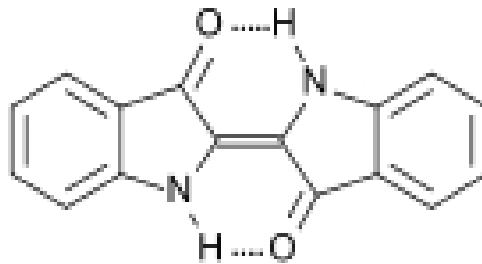


Figure 10: Structure de l'indigo

2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)

III.3.3.10 Les colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [46].

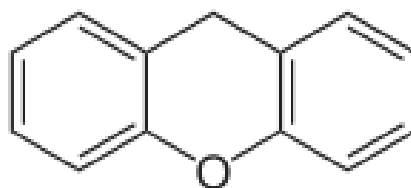


Figure 11: Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

Chapitre III Les colorants

III.3.3.11 Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [47].

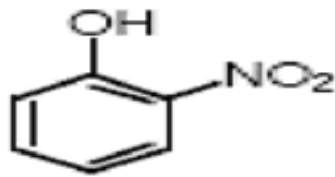


Figure 12: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé

III.3.4 Classification tinctoriale

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

III.3.4.1 Colorants réactifs

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

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle sont fixés plusieurs groupements réactifs électrophiles destinés à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [48].



Chapitre III Les colorants

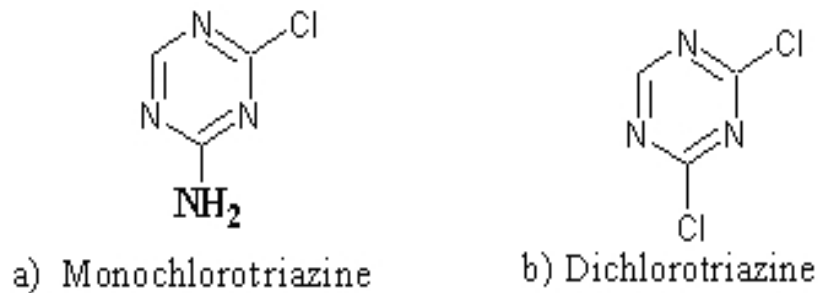


Figure 13: Les groupes réactifs du colorant réactif

III.3.4.2 Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na); ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc.

Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [49].

III.3.4.3 Colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse.

Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant (-SO₃Na)

Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal [50].

III.3.4.4 Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité nt-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

Chapitre III Les colorants

III.3.4.5 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [51].

III.3.4.6 Les colorants à mordants

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

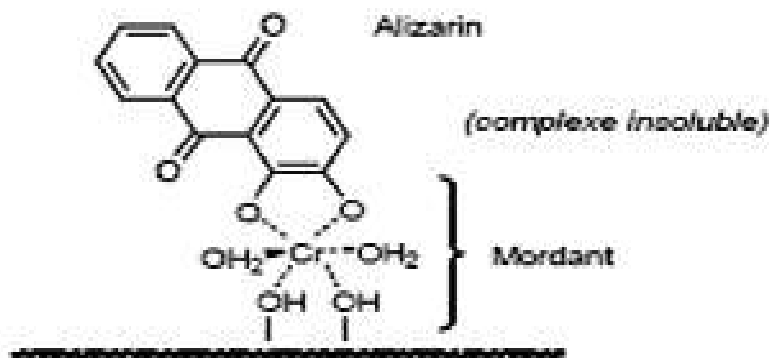


Figure 14: Comportement du colorant à mordant en présence du textile

III.3.4.7 Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne le produit de réduction incolore ou blanc qui est soluble dans l'eau.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [52].

III.4 Utilisation et application des colorants

Chapitre III Les colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [53]:


- ✓ l'industrie textile
- ✓ l'industrie de matières plastiques (pigments).
- ✓ l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- ✓ l'industrie pharmaceutique (colorants)
- ✓ l'industrie des cosmétiques.
- ✓ l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- ✓ Dans l'imprimerie (encre, papier).

III.5 Toxicité des colorants

Depuis la moitié du 19^e siècle les chercheurs ont synthétisé des milliers de colorants destinés à la teinture des différentes fibres, mais parallèlement à cette recherche les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et toxiques de ces colorants de synthèse. Les travaux expérimentaux réalisés sur les animaux ont révélé que certains colorants sont toxiques. C'est la raison pour laquelle certains colorants alimentaires et industriels ont été interdits d'utilisation. Actuellement, de nombreux complexes de l'industrie textile, rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorés dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par infiltrat du colorant dans les nappes phréatiques et de la poussière.

Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [54].

III.6 Aperçu sur le Rhodamine B

 La rhodamine B est un [composé organique colorant \(teinture\)](#). Comme les autres [rhodamines](#), elle est souvent utilisée comme [colorant traceur](#) dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Les colorants de [rhodamine](#) sont

Chapitre III Les colorants

[fluorescents](#) et sont ainsi facilement et à peu de frais détectables par des instruments appelés [fluoromètres](#). Les colorants rhodamine sont utilisés abondamment dans des applications de [biotechnologie](#) telles que la [microscopie à fluorescence](#), la [cytométrie en flux](#), la [spectroscopie de corrélation de fluorescence](#).

La rhodamine B est utilisée en [microbiologie](#) comme colorant fluorescent [histologique](#), quelques fois en association avec l'auramine O. Le complexe auramine-rhodamine peut [colorer](#) les [bacilles acido-alcoolo-résistants](#) (BAAR), notamment [Mycobactérie](#).

La rhodamine B émet vers 610 [nm](#) quand elle est utilisée dans un [laser à colorants](#). Son rendement quantique de luminescence est de 0,65 dans l'[éthanol basique](#), 0,49 dans l'[éthanol](#), 1,0 ou 0,68 dans l'éthanol à 94 %. Le rendement de fluorescence est dépendant de la température [55].

III.6.1 Structure de rhodamine B

Figure 15: structure de la rhodamine B

III.6.2 propriétés physico-chimiques de rhodamine B

Le tableau suivant représente quelques propriétés physico-chimiques de rhodamine B.

Tableau 4: les propriétés de rhodamine B

Propriétés chimiques	
Formule brute	

Chapitre III Les colorants

	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire ¹	479,01 ± 0,028 g/mol C 70,21 %, H 6,52 %, Cl 7,4 %, N 5,85 %, O 10,02 %
Propriétés physiques	
T° fusion	210-211 °C décompositions
Solubilité	50 g.L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
Masse volumique	0,79 g.cm ⁻³
T° d'auto-inflammation	N/A
Point d'éclair	N/A

La solubilité de la rhodamine B dans l'eau est de ~50 g.L⁻¹. Cependant la solubilité dans une solution aqueuse d'[acide acétique](#) à 30 % en volume est de ~ 400 g.L⁻¹. Une eau du robinet chlorée décompose la rhodamine B. Les plastiques absorbent la rhodamine B de ses solutions ainsi celles-ci doivent être gardées dans des récipients en verre [56].

III.6.3 Toxicité

Irritant, dangereux pour l'environnement. Risque de lésions oculaires graves. Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

En [Californie](#), la rhodamine B est classée comme composé suspecté d'être cancérigène et tous les produits en contenant doivent l'indiquer clairement [57].



Chapitre III Les colorants



Étude expérimentale

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. On s'est intéressé à l'extraction liquide-solide du Rhodamine B par la bentonite brute et la bentonite sodique.

I. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

I.1 Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le **Tableau 6**.

Tableau 5: Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactif	Formule brute	Fournisseur
Rhodamine b	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	Biochem chemopharma
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Haen
Acide chloridrique	HCl	Riedel-de Haen
Oxyde de magnésium	MgO	Verdugt.bv.HollandP .O

I.2 Appareils et instruments utilisés

- Spectrophotomètre UV- Visible modèle « Shimadzu, UV mini- 1240 ».
- Spectrophotomètre IR modèle « Perkin Elmer » a transformé de fourier (FTIR- 8300CE).
- Spectrophotomètre de fluorescence X type OXFORD MDX 1000.
- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice type « Heidolph MR Hei-Standard ».
- Balance analytique électronique type « Denver.instrument ».
- pH-mètre type «Type HANNA HI 83141».
- Centrifugeuse type « Denver.instrument ».

II. PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DE TRAITEMENT ETUDIES

Étude expérimentale

II.1 Protocole d'obtention de la bentonite sodique

II.1.1 Nature et origine de l'échantillon argileux

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée sur le site dénommé Roussel du gisement de Hammam Boughrara. Ce gisement est situé à 25 km au nord de Maghnia et ses réserves actuelles d'argile sont estimées à 8,2 millions de tonnes. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF).

II.1.2 Purification de l'argile

La méthode de purification de l'argile consiste en premier lieu à éliminer toutes impuretés (quartz, feldspath, calcite, . . .), ensuite à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium, la purification permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres [58].

a) Préparation des échantillons d'argile

L'échantillon argileux utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs, de couleur blanc grisâtre, friable par temps sec et bourgeonnant en gonflant par temps humide. Après traitement mécanique, l'échantillon brut, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,2 mm.

b) Lavage avec l'eau distillée (sédimentation)

L'échantillon brut, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2 μ m, la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée.

L'argile brute, de masse égale à 250 g, est délayée dans quatre litres d'eau distillée sous agitation magnétique (250 tr/min) pendant 24 heures à température ambiante. Après décantation, la partie surnageant est filtrée par centrifugeuse à 3000 tr/min pendant 10 min puis étuvé à 65°C. Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké.

Une partie de ce produit a été conservée pour l'utilisation dans l'adsorption du colorant. Ce solide est désigné par la suite par la bentonite brute (B)

c) Lavage avec HCl

80 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) sont immergés dans 250 ml de HCl 0,1 M et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 heures. L'argile est

Étude expérimentale

ensuite filtrée par centrifugation à 3000 tr/min puis lavée à l'eau distillé jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent AgNO_3 . L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée.

d) Lavage avec H_2O_2

Afin d'éliminer les matières organiques de l'échantillon argileux, l'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 500 mL de H_2O_2 0,1 M et mis sous agitation magnétique pendant 24 heures (250 tr/min). Le mélange est ensuite chauffé à 70 °C pendant 30 min, puis filtré par centrifugation à 3000 tr/min et lavé à l'eau distillé. L'argile est séchée, broyée, tamisée et stockée.

e) Saturation avec NaCl

Le cation inorganique de la bentonite que l'on veut remplacer a une influence sur la dispersion de la bentonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables.

Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique: $\text{Ca}^{+2} < \text{Mg}^{+2} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ [59].

Les ions sodium sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratés et favorisent le gonflement et la dispersion de la bentonite dans l'eau.

L'argile récupérée après lavage à H_2O_2 est dispersée dans 500 ml d'une solution de NaCl (0,5 N), mis sous agitation magnétique (250 tr/min) et portés à 70°C durant 4 heures. Le mélange est filtré par centrifugation à 3000 tr/min. L'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation. L'argile sodique ainsi préparée est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures (teste négatif au nitrate d'argent), elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée pour usage ultérieur. Le produit obtenu est désigné par la suite par la bentonite sodique (B-Na).

II.2 Caractérisations

Plusieurs techniques expérimentales telles que la fluorescence X, la spectroscopie infra-rouge (IR), et l'analyse BET ont été utilisées pour caractériser la bentonite brute et la bentonite sodique.

L'analyse BET a été effectuée en utilisant l'appareil de l'Institut des interfaces fonctionnelles (Karlsruhe-Allemagne).

Étude expérimentale

II.2.1 Analyse chimique

Les analyses chimiques sont effectuées par spectroscopie de fluorescence X en utilisant l'appareil de laboratoire de la cimenterie de SAIDA. Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes.

II.2.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie Infra-Rouge est considérée comme une autre moyenne d'étude de la structure des argiles et par conséquent comme une moyenne d'identification des minéraux argileux. Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux. Les échantillons de la bentonite (brute et traitée) sont analysés à l'état solide sous forme de pastille fine.

La procédure de réalisation de la pastille est la suivante:

- Broyage de 93 mg de KBr pur et sec avec 7 mg de bentonite sodique dans un mortier.
- Séchage et stockage du mélange au dessiccateur
- Une quantité de l'échantillon KBr – bentonite, sous forme de poudre, est disposée dans un moule à pastille.
- Le démoulage permet d'obtenir une pastille parfaitement transparente.

La pastille transparente ainsi obtenue est fixée sur un support et placée sur le trajet du faisceau infra-rouge.

II.2.3 Caractérisation par analyse BET

Des expériences d'adsorption/désorption de l'argon à sur les deux échantillons de bentonites brute et traités (sodique) ont été effectuées.

La théorie BET (Bruauer, Emmet et Teller) permet quant à elle de déterminer la surface spécifique de la poudre analysée. Cette technique consiste à injecter un volume V d'argon gazeux, jusqu'à une pression P_0 , dans une enceinte maintenue à température constante et contenant l'échantillon de poudre à étudier. Comme la température du milieu est proche de la température de condensation de l'argon, ce dernier va s'adsorber sous forme liquide à la surface de la poudre. La pression d'argon va alors diminuer jusqu'à une pression d'équilibre P_1 . Une fois cet équilibre atteint, on injecte un volume V_2 d'argon, jusqu'à obtenir de nouveau la pression P_0 . Lorsque l'équilibre en pression est atteint, après adsorption du gaz sur l'échantillon, on a la pression P_2 . On poursuit sur ce principe jusqu'à ce que la pression d'équilibre après adsorption soit égale à P_0 elle-même. La courbe représentant les volumes

Étude expérimentale

d'argon injectés V_1, V_2, \dots en fonction des rapports $P_1/P_0, P_2/P_0, \dots$ permet, par son exploitation à l'aide de la théorie BET, de déterminer la surface spécifique des échantillons.

II.2.4 Détermination de la perte au feu

Sécher environ 3g d'échantillon dans une étuve à 105°C. Prendre une prise d'essai de 1g, dans un creuset en porcelaine préalablement taré, soit P_1 . Introduire dans un four à moufle froid, augmenter progressivement la température jusqu'à 1000°C et la maintenir pendant 1heure. Retirer le creuset et le mettre dans un dessiccateur puis laisser refroidir et peser P_2 . La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante:

$$\text{PAF} = (P_1 - P_2 / P_1) \times 100 \quad (13)$$

II.2.5 Taux d'humidité

Sécher un échantillon de 10g de bentonite (m_0) dans une étuve jusqu'à ce que son poids reste constant (24 heures à 105°C) puis peser l'échantillon séché (m_1). L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante:

$$H(\%) = (m_0 - m_1 / m_0) \times 100 \quad (14)$$

II.2.6 Indice de gonflement (IG)

Remplir une éprouvette graduée avec 50 ml d'eau distillée et ajouter 0,5 g de bentonite. Après 45 minutes, on ajoute encore 0,5 g de bentonite. Après 2 heures, on note le volume de gonflement.

$$\text{Indice de gonflement (\%)} = (\text{volume de gonflement} \times 50) / (50 - \text{humidité}) \quad (15)$$

II.2.7 Mesure du pH

Agiter 5g de bentonite avec 100 ml d'eau distillée pendant 5 minutes. Après une heure de repos, mesurer le pH du liquide surnageant grâce à un pH-mètre.

II.2.8 Colloïdalité

4g de bentonite est mise en suspension dans 100 ml d'eau distillée, on ajoute 0,2 g de MgO pour permettre la défloculation. Après une agitation de 5 minutes, le mélange est placé dans une éprouvette graduée. Après 24 heures, on mesure le volume V (ml) occupé par le surnageant. La colloïdalité (C%) est mesurée suivant la formule:

$$C (\%) = 100 - V \quad (16)$$

III. REALISATION DES ADSORPTIONS DU RHODAMINE B PAR LES BENTONITES BRUTE ET TRAITEE

III.1 Réalisation de l'adsorption

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur

Étude expérimentale

parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours/min) contenant 10 ml de la solution aqueuse du colorant et une masse bien déterminée de la phase solide (bentonite brute ou traitée), cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases ce fait par centrifugation pendant 5min à 3000 tr/min.

Le pH initial des solutions (pH_i) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre et est ajusté si besoin en début d'expérience avec l'acide chlorhydrique (0,1M) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1M).

La concentration du colorant après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

III.2 Procédure de dosage

III.2.1 Détermination de λ_{max}

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant, on a d'abord déterminé (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

Une concentration de 10 mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) du colorant.

III.2.2 Établissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution [2 à 20 mg/L] à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L.

III.3 Optimisation des paramètres d'adsorption

Afin de déterminer les meilleures conditions de sorption du colorant par les deux types d'adsorbants (B et B-Na), notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants:

III.3.1 Effet du temps d'agitation et de la température

Étude expérimentale

Les expériences de la cinétique sont réalisées dans des Erlenmeyers de 50 ml à différentes températures 20, 30 et 60°C. Une masse de 0,02g de l'adsorbant est ajoutée à 10 ml de la solution contenant le colorant (50 mg/L, pH = 4,32). Les mélanges obtenus, sont agités avec une vitesse de 300 tr/min. Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 120 min.

III.3.2 Effet du temps d'agitation et de la concentration initiale du colorant

Les cinétiques des réactions sont suivies à (20°C) pour une masse constante de l'adsorbant (0,02g) et des solutions de colorant à des concentrations variables (25 et 50 mg/L). Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 120 min.

III.3.3 Effet du temps d'agitation et du pH

Les expériences de la cinétique sont réalisées dans des Erlenmeyers de 50 ml à différents pH initial [3,14 -8,06], des masses de 0,02g de l'adsorbant sont ajoutées à 10 ml de la solution contenant le colorant (50 mg/L). Les mélanges obtenus, sont agités avec une vitesse de 300 tr/min. Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 120 min.

III.3.3 Effet de la masse d'argile

Les expériences des réactions sont suivies à (20°C) pour une concentration initiale constante du colorant (50 mg/L) et pour des masses variables des adsorbants (m_B et m_{B-Na}) compris entre 0,001 et 0,3g. Le temps d'agitation a été fixé à 30min.

III.4 Évaluation

L'efficacité du procédé est déterminée par l'évaluation de la concentration instantanée du colorant (C_t en mg/L) et par le calcul du rendement (R%) d'élimination.

(17)

La quantité du colorant fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante:

(18)

Où

q_t : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant, C_0 et C_t : sont respectivement

Étude expérimentale

les concentrations initiale et instantanée du colorant (mg/L), V: le volume de la solution (L),
m: la masse de l'adsorbant (g).

Résultats & discussion

L'objectif principal de cette partie est l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du Rhodamine B par la bentonite brute et la bentonite sodique (B et B-Na).

Dans une première partie, nous avons mis en évidence la caractérisation physico-chimique des matériaux de traitement étudié.

Dans une seconde partie, une étude a été réalisée dans le but de déterminer les meilleures conditions d'élimination en faisant varier différents paramètres physico-chimiques: le temps d'agitation, la température, pH_i , concentration du colorant et masse d'adsorbant. Les principaux résultats de l'étude d'adsorption seront présentés puis discutés.

I. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX DE TRAITEMENT ETUDIÉS

I.1 Paramètres physico-chimiques

Le tableau suivant mentionne quelques paramètres de ces matériaux qui sont déterminées au niveau de laboratoire.

Tableau 6 : Quelques paramètres physico-chimiques des échantillons de la bentonite brute et traitée

Paramètres	Perte au feu (%)	Humidité (%)	Indice de gonflement (%)	Colloïdaliété (%)	pH
Bentonite Brute (B)	10,54	7,99	47,07	24	8,8
Bentonite Traitée (B-Na)	8,20	0,20	1,5	24,5	10,2

Le taux d'humidité explique le caractère hygroscopique de la bentonite. Il correspond à l'eau libre d'hydratation entre les feuillets de silicates, qui s'évapore à partir de 100 °C.

Le pH du surnageant est basique: 10,54 et 8,20 pour la bentonite brute et sodique respectivement, qui due aux sels solubles comme les carbonates et bicarbonates alcalins, qui rentre dans la composition de la bentonite.

La colloïdaliété et assez importante causé probablement à une forte ionisation des particules de notre argile.

I.2 Analyse chimique

Les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de bentonite, sont donnés par le

Résultats & discussion

Tableau 7.

Tableau 7 : Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de bentonite brute et traitée

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Bentonite brute (% massique)	65,20	14,10	2,30	2,20	1,35	1,15	0,80	0,20
Bentonite traitée (% massique)	68,80	15,70	1,21	2,08	0,58	2,13	1,09	0,14

On remarque que les constituants prédominants sont: la silice et l'alumine. Les valeurs du rapport SiO₂ /Al₂O₃ sont égales à 4,62 et 4,38. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite, notamment lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5 [60]. La teneur en sodium augmente et celle de calcium diminue, comparativement à la bentonite brute. Cela peut être dû à l'échange cationique du calcium par le sodium après le lavage par NaCl.

I.3 Analyse par spectroscopie IR

Nous reproduisons par la **Figure 16** le spectre IR des échantillons de la bentonite brute et traitée étudiées.

On observe la disparition de quelques bandes dans la région des nombres d'ondes qui compris entre 2000 à 4000 cm⁻¹, qui sont des bandes caractéristiques d'élongation de (=C-H, ≡C-H et C≡C). Cela est dû essentiellement au lavage par H₂O₂, qui élimine les matières organiques.

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées autour de 3691 cm⁻¹ et autour de 1639 cm⁻¹. La 1^{ère} bande caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique. La 2^{ème} bande est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- la bande intense située entre 900-1200 cm⁻¹ et centrée vers 1069,6 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- les bandes situées à 468,7 et 522,7 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations

Résultats & discussion

de déformation des liaisons SiOMg et SiOAl.

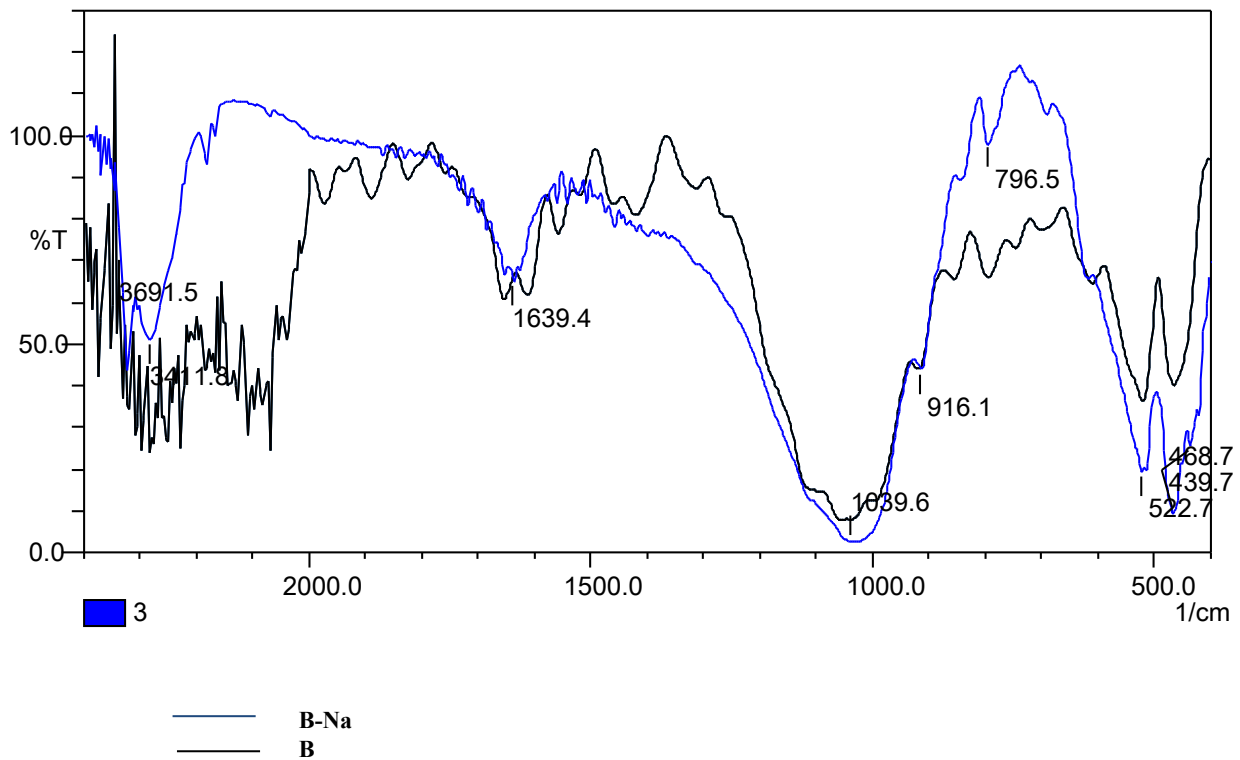


Figure 16: Spectre Infrarouge de la bentonite brute & traitée

I.4 Analyse BET

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'argon des échantillons de bentonite avant et après purification sont présentées sur les [Figures 17 & 18](#).

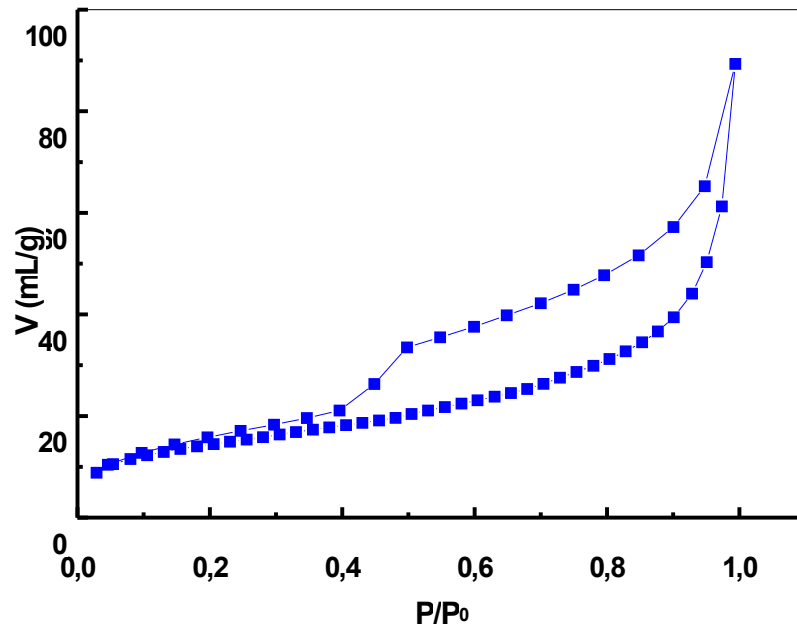


Figure 17 : Isotherme d'adsorption-désorption de la bentonite brute

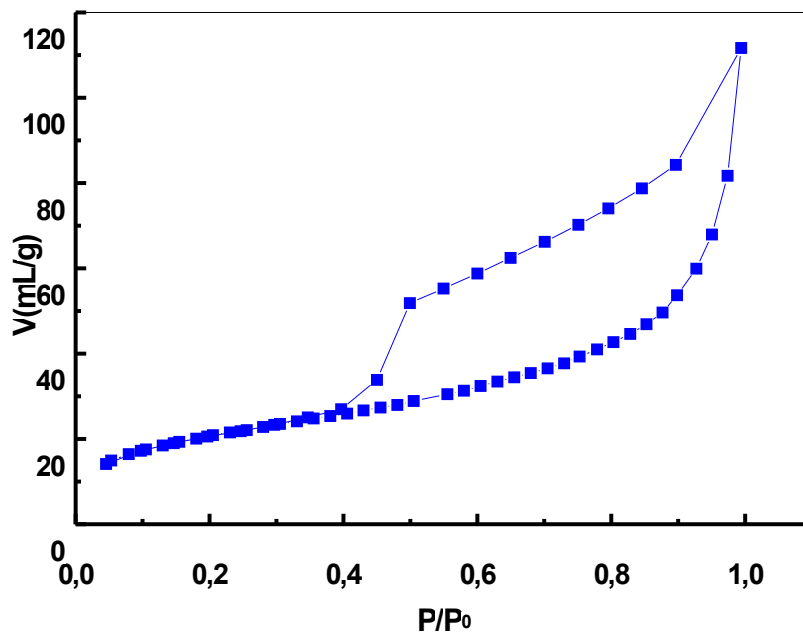


Figure 18 : Isotherme d'adsorption-désorption de la bentonite traitée

Résultats & discussion

Les isothermes des deux échantillons de bentonites étudiées sont de type IV (propriété caractéristique des solides mésoporeux) avec une boucle d'hystérésis, qui correspond à la condensation capillaire de l'argon liquide dans les mésopores [61].

Les surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode BET. La bentonite traitée (B-Na) présente une surface spécifique ($66,21\text{m}^2/\text{g}$) plus importante que celle de la bentonite brute ($45,04\text{ m}^2/\text{g}$). Cette différence observée après sodification est provoquée par l'échange cationique et l'élimination des impuretés.

II. ÉTUDE DE LA SORPTION DU RHODAMINE B PAR LA BENTONITE BRUTE ET SODIQUE. ETUDE COMPARATIVE

II.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage

- ***Principe de la colorimétrie***

La colorimétrie consiste à faire passer un flux de lumière monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 à travers une solution à analyser et mesurer l'intensité I transmise à la sortie de la solution. Cette intensité dépend essentiellement de la concentration de la solution étudiée ou de la solution absorbante et de l'épaisseur de la cuve.

Cette dépendance est exprimée par la loi de Lambert-Beer donnée par la relation suivante :

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon.l.C \quad (19)$$

A : absorbance ou densité optique

I_0 : intensité du faisceau incident

I : intensité du faisceau émergent de la solution

ε : coefficient d'extinction molaire

l: longueur de parcours optique

- **Détermination de λ_{max} de la rhodamine B**

Une concentration de 10 mg/L a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) du colorant.

Résultats & discussion

L'extrapolation des résultats obtenus nous donne une bande d'absorption, à 555 nm, cette dernière est celui de λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale.

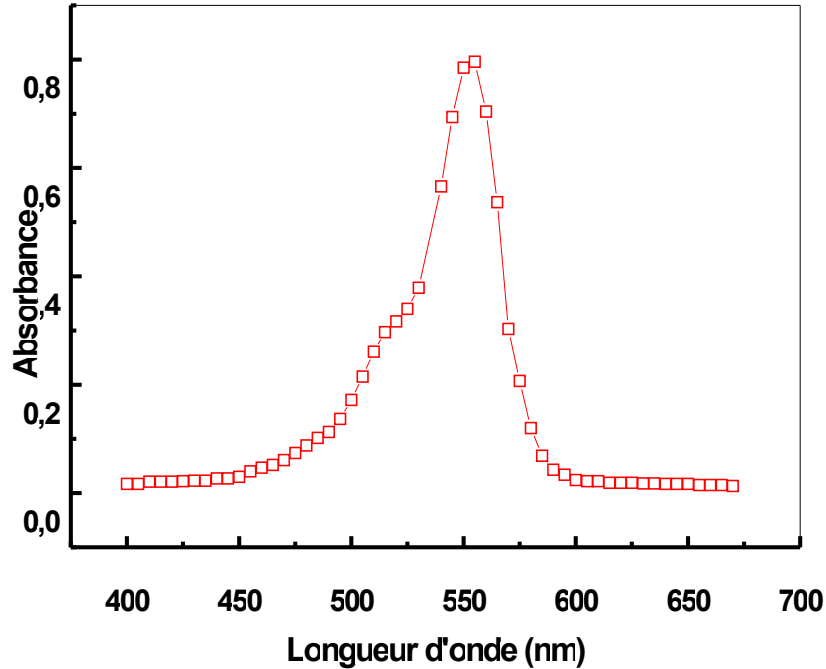


Figure 19 : Détermination de λ_{\max} du colorant

- Courbe d'étalonnage

Tableau 8 : Étalonnage du colorant

Concentration (mg/L)	0	2	4	10	20
Absorbance	0,000	0,178	0,360	0,895	1,661

Dans un domaine de concentration allant de 0 à 20 mg/L, la courbe d'étalonnage du colorant étudié est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcul de régression nous donne la droite optimale d'équation : $y = 0,0845X$.

Résultats & discussion

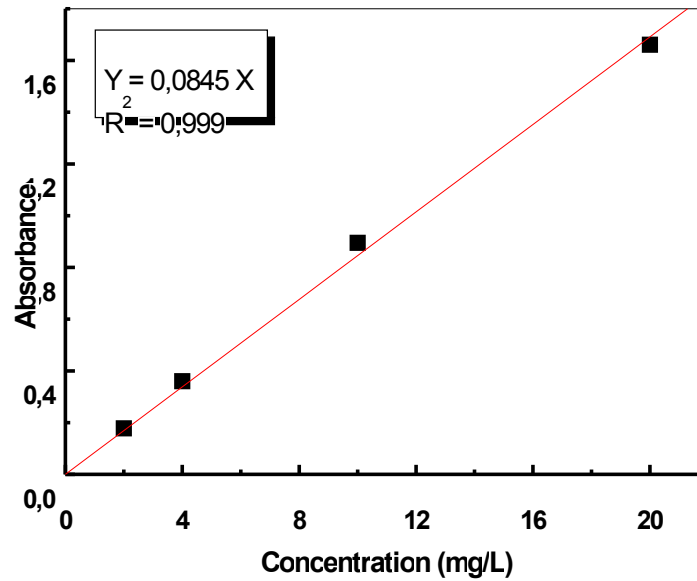


Figure 20 : Courbe d'étalonnage de rhodamine B

II.2 Etude cinétique

II.2.1 Effet du temps de contact et de température

Afin d'établir le temps de contact à l'équilibre, des expériences d'adsorption sont réalisés à différentes températures à des temps allant de 1 à 120 min. Les résultats obtenus sont représentés dans les [Tableaux 9 & 10](#) et les [Figures 21 & 22](#).

T = 20°C							
t (min)	1	5	10	20	30	60	120
R (%)	39,56	66,5	66,89	69,13	67,49	65,3	65
C _t (mg/L)	30,22	16,75	16,55	15,43	16,25	17,35	17,5
q _t (mg/g)	9,89	16,62	16,72	17,28	16,87	16,25	16,25
T = 30°C							
t (min)	1	5	10	20	30	60	120
R (%)	60,48	64,44	53,33	64,74	64,77	64,47	64,29
C _t (mg/L)	19,76	17,78	23,33	17,63	17,61	17,76	17,85

Résultats & discussion

q_t (mg/g)	15,12	16,11	13,33	16,18	16,19	16,12	16,07
T = 45°C							
t (min)	1	5	10	20	30	60	120
R (%)	23,54	53,76	36,11	49,16	56,52	56,69	55
C_t (mg/L)	38,23	23,12	31,94	25,42	21,74	21,65	22,5
q_t (mg/g)	5,88	13,44	9,03	12,29	14,13	14,17	13,75
T = 60°C							
t (min)	1	5	10	20	30	60	120
R (%)	40,64	46,29	60,64	50,25	46,76	42,19	42,37
C_t (mg/L)	29,68	26,85	19,68	24,87	26,62	28,9	28,81
q_t (mg/g)	10,16	11,57	15,16	12,56	11,69	10,55	10,59

Tableau 9: Résultats de la cinétique d'adsorption de la rhodamine B par la bentonite brute à différentes températures

Tableau 10: Résultats de la cinétique d'adsorption du rhodamine B par la bentonite traitée à différentes températures

T = 20°C							
t (min)	1	5	10	20	30	60	120
R (%)	90,7	95,08	91,31	91,12	88,78	88,84	91,81
C_t (mg/L)	4,650	2,461	4,343	4,438	5,609	5,578	4,095
q_t (mg/g)	22,674	23,769	22,828	22,781	22,195	22,211	22,952

Résultats & discussion

T = 30°C							
t (min)	1	5	10	20	30	60	120
R (%)	94,49	93,94	93,78	92,38	91,24	89,47	86,98
C_t (mg/L)	2,757	3,029	3,112	3,810	4,378	5,266	6,508
q_t (mg/g)	23,621	23,485	23,444	23,095	22,811	22,367	21,746
T = 45°C							
t (min)	1	5	10	20	30	60	120
R (%)	94,67	94,04	93,51	92,59	92,60	93,88	92,28
C_t (mg/L)	2,663	2,982	3,243	3,704	3,700	3,059	3,858
q_t (mg/g)	23,669	23,509	23,378	23,148	23,15	23,47	23,071
T = 60°C							
t (min)	1	5	10	20	30	60	120
R (%)	98,41	98,30	98,20	97,40	97,10	95,80	95,70
C_t (mg/L)	0,757	0,840	0,887	1,266	1,408	2,059	2,130
q_t (mg/g)	24,62	24,58	24,56	24,36	24,29	23,97	23,93



Résultats & discussion

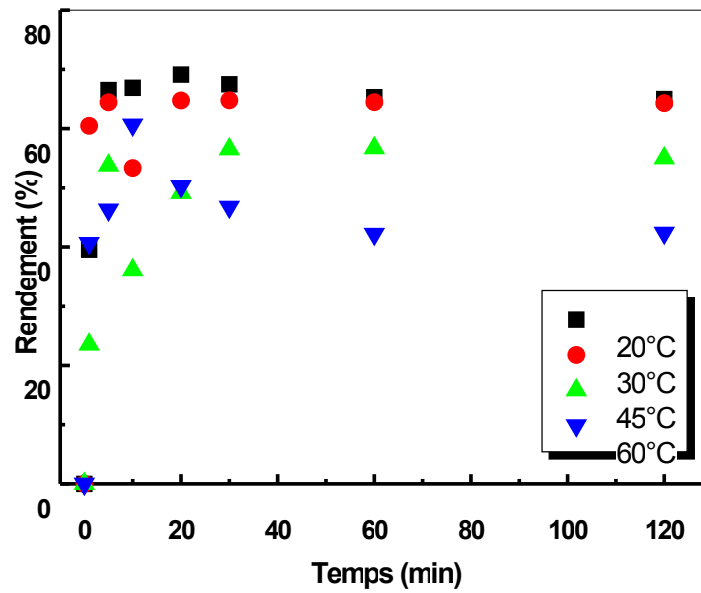


Figure 21 : Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par la bentonite brute à différentes températures. $C_0= 50$ mg/L, $pHi = 4,32$, $V= 10$ mL, $m_B = 0,02$ g

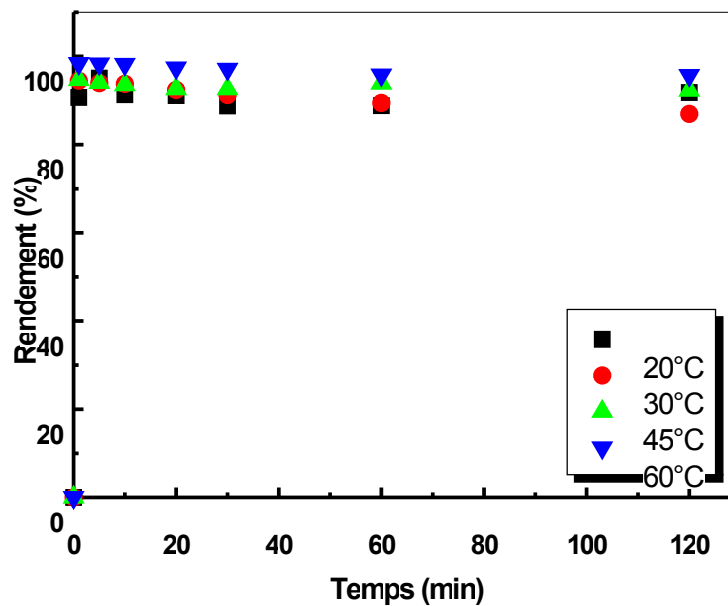


Figure 22 : Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par la bentonite sodique à différentes températures. $C_0= 50$ mg/L, $V= 10$ mL, $m_{B-Na}= 0,02$ g, $pHi = 4,32$

De la [Figure 21](#) les courbes de la cinétique d'adsorption du colorant sur l'argile utilisée présentent les mêmes allures. Les rendements d'adsorption augmentent avec l'augmentation du temps de contact. Au-delà de 30 min, les rendements d'élimination du

Résultats & discussion

colorant restent sensiblement constants. On observe aussi que l'élévation de la température fait diminuer l'efficacité d'adsorption. Le rendement d'élimination diminue avec la montée de la température. Après 30 min d'équilibre, le rendement est de 67,49 % à 20°C se diminuant à 46,76 % lorsque la température atteint 60°C.

Les cinétiques d'adsorption du colorant sur la bentonite sodique traitée (**Figure 22**) présentent aussi les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption du colorant suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

Le rendement d'élimination augmente avec la montée de la température. Après 30 min d'équilibre, le rendement est de 88,78 % à 20°C s'élevant à 97,10 % lorsque la température atteint 60°C.

La cinétique d'adsorption rapide pendant les premières minutes de réaction, peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certains temps.

L'efficacité d'adsorption du colorant par la bentonite brute est moins importante par rapport à la bentonite sodique: dès la première minute du contact, 90,70 % et 39,56% du colorant a été éliminé par la bentonite sodique et brute respectivement (à 20°C) (**Figure 23**).

Le temps d'équilibre est presque identique, qui est de 30 min, au-delà de ce temps nous avons constaté que les quantités fixés est constantes pour chaque température étudiée.

On observe aussi que l'élévation de la température dans le cas de l'élimination du colorant par la bentonite brute, fait diminuer l'efficacité d'adsorption, par contre avec la bentonite sodique, l'augmentation du température a un effet positive sur l'efficacité d'adsorption.

Résultats & discussion

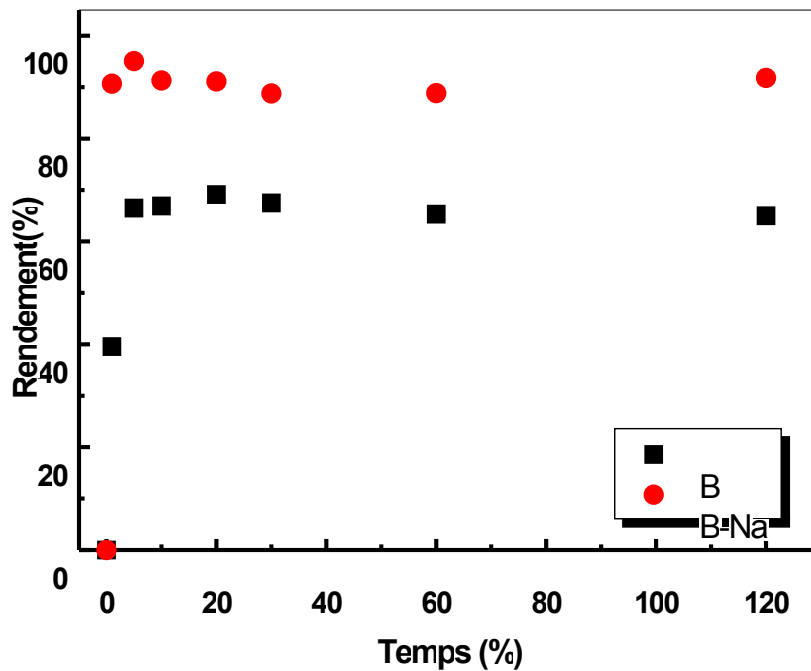


Figure 23 : Récapitulatif du rendement d'extraction du rhodamine B en fonction du temps par les deux échantillons d'argiles. $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $V = 10 \text{ mL}$, $m = 0,02 \text{ g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $pH_i = 4,32$

II.2.2 Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant

Les cinétiques des réactions sont suivies à (20°C) pour une masse constante d'adsorbant ($m = 0,02 \text{ g}$) et des solutions de colorant à des concentrations initiales variables. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figures 24**. Les courbes de la Figure 26 montrent que la cinétique est très rapide. Le rendement d'élimination augmente avec le temps d'agitation pour ce stabilise à 30 min. L'efficacité d'adsorption augmente avec la diminution de la concentration initiale du colorant. Toutefois, le pouvoir d'adsorption du rhodamine B par la bentonite traitée reste supérieure à celui de la bentonite brute. La **Figure 25** représente l'évolution de la quantité du rhodamine B adsorbé sur la bentonite (q_t) exprimée en mg/L en fonction du temps de contact.

D'après cette figure on remarque que, l'adsorption du colorant sur les échantillons de bentonite apparaît comme étant rapide, et que la quantité adsorbée sur la bentonite traitée est plus importante que celle adsorbée sur la bentonite brute. En effet les maximums d'adsorption à l'équilibre pour une concentration initiale du colorant pris égale 50 mg/L sont $16,25$ et $22,19 \text{ mg/g}$ pour la bentonite brute et la bentonite traitée respectivement.

Résultats & discussion

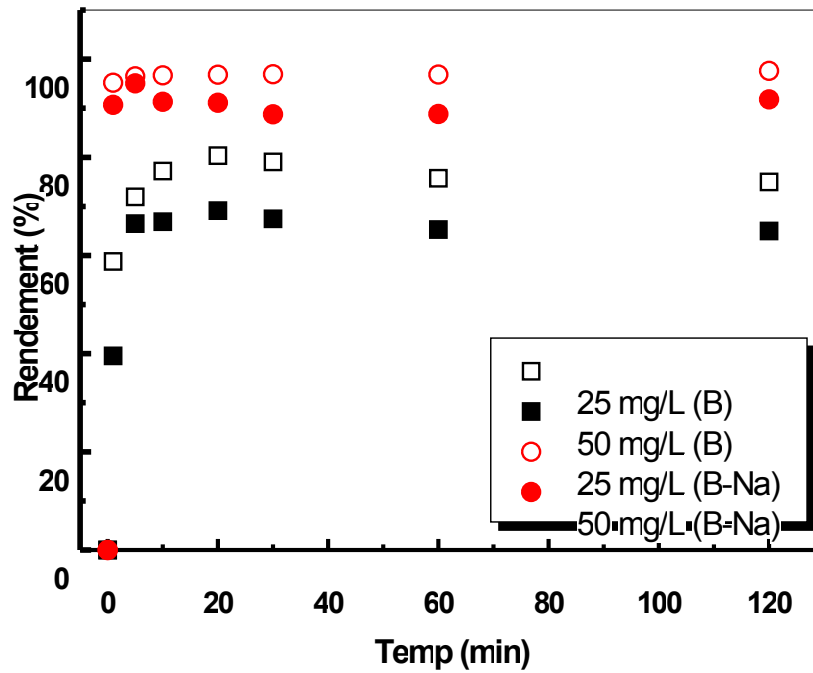


Figure 24 : Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par les deux échantillons de la bentonite à différents concentrations initiales. $pH_i = 4,32$, $V = 10 \text{ mL}$, $m = 0,02\text{g}$, $T = 20^\circ\text{C}$

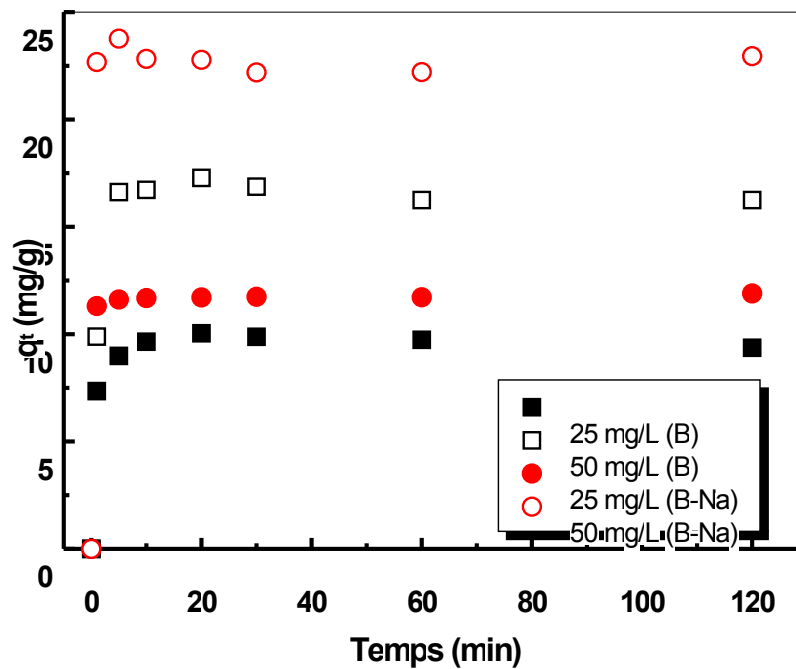


Figure 25 : Effet du temps d'agitation sur la quantité adsorbé du colorant à différents concentrations initiales. $pH_i = 4,32$, $V = 10 \text{ mL}$, $m = 0,02\text{g}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Résultats & discussion

II.2.3 Effet du temps de contact et du pH_i

Les résultats de cette étude sont représentés dans les **Figures 26 & 27**.

De la **Figure 26**, les courbes de la cinétique d'adsorption du colorant sur l'argile brute à différents pH_i, présentent les mêmes allures. On observe que la variation du pH_i du colorant n'influe pas sur le temps d'équilibre de la réaction d'élimination. Au vue de la Figure 29, on remarque que le rendement d'adsorption de la rhodamine B par l'argile traitée augmente d'autant plus que le pH_i augmente. A partir de pH 6 le rendement d'élimination est maximal. L'efficacité d'adsorption ne change pas à des pH_i supérieurs à 6. La diminution de rendement à des pH acide est due à la compétition des protons H⁺ avec les cations du colorant.

Le rendement d'adsorption du colorant par les deux échantillons B et B-Na varie respectivement entre 16,40 à 74,92% et entre 82,34 à 99,9% lorsque le pH_i varie entre 3,14 à 8,06 (**Figure 28**).

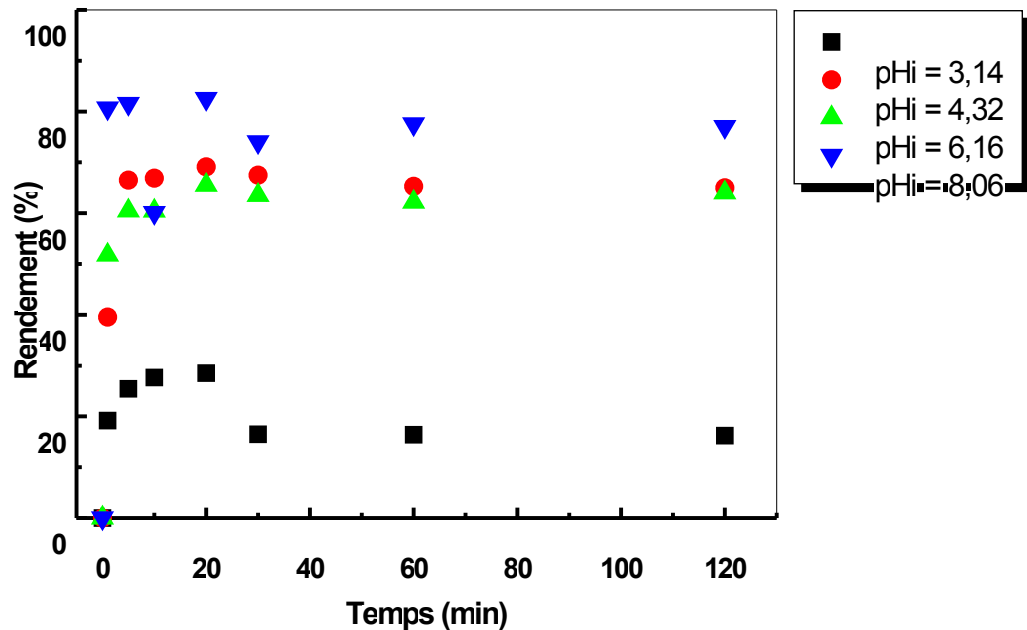


Figure 26 : Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par la bentonite brute à différents pH initiales. $C_0=50\text{mg/g}$, $V= 10 \text{ mL}$, $m_B = 0,02\text{g}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Résultats & discussion

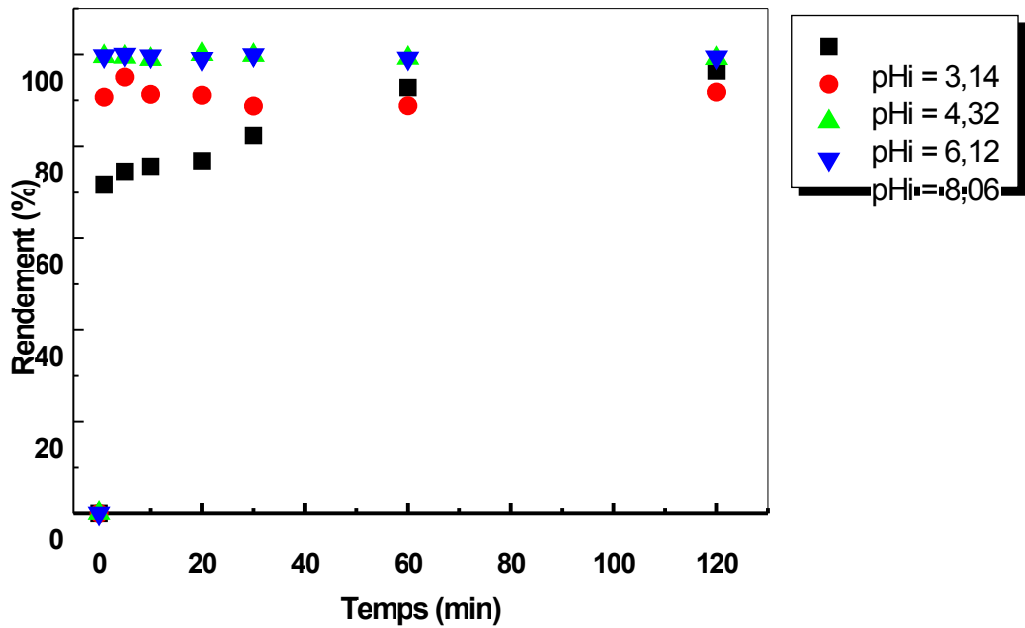


Figure 27 : Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par la bentonite traitée à différentes pH initial. $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $V = 10 \text{ mL}$, $m_{B-Na} = 0,02 \text{ g}$, $T = 20^\circ\text{C}$

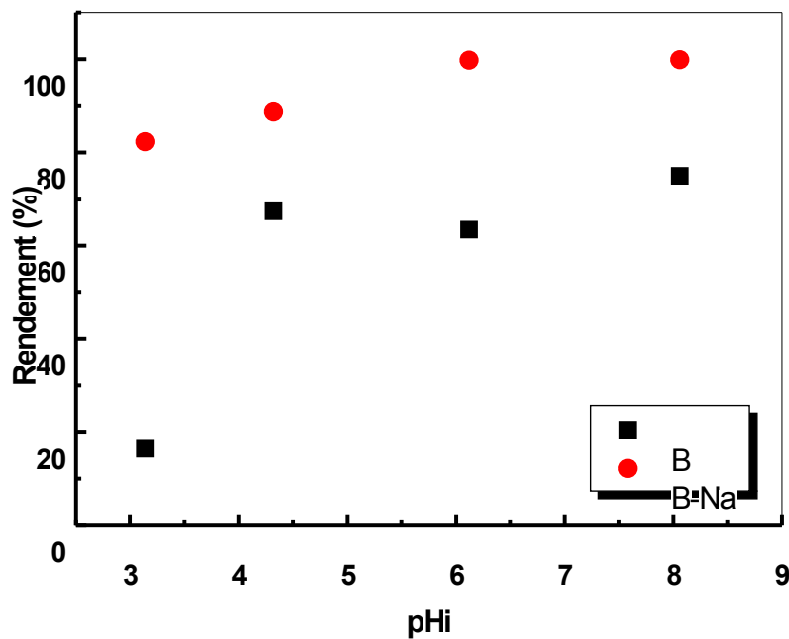


Figure 28 : Effet du pH initial sur le rendement d'élimination du colorant par les deux échantillons de bentonite. $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $V = 10 \text{ mL}$, $m = 0,02 \text{ g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t_e = 30 \text{ min}$

II.2.4 Modalisation de cinétique d'adsorption du Rhodamine B

Pour modaliser la cinétique de sorption de la rhodamine B par les deux matériaux, on a

Résultats & discussion

utilisé le modèle de pseudo seconde ordre suivant:

(20)

Avec

: Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g), t: le temps de contact (min), K: Constante de vitesse d'adsorption ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Il a été possible aussi d'estimer la grandeur de la vitesse initiale d'adsorption h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

$$h = Kq_e^2 \quad (21)$$

La constante de vitesse d'adsorption du colorant sur les adsorbants pour le modèle est déterminée graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesses à partir des droites obtenues à des températures différentes (Figures 29 & 30) et à des concentrations initiales différentes (Figures 31 & 32).

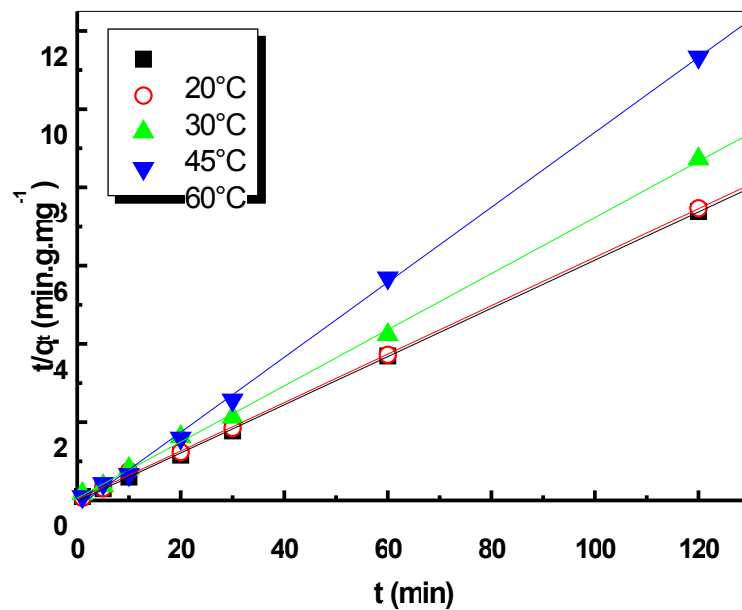


Figure 29 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la rhodamine B par la bentonite brute à différentes températures.

Résultats & discussion

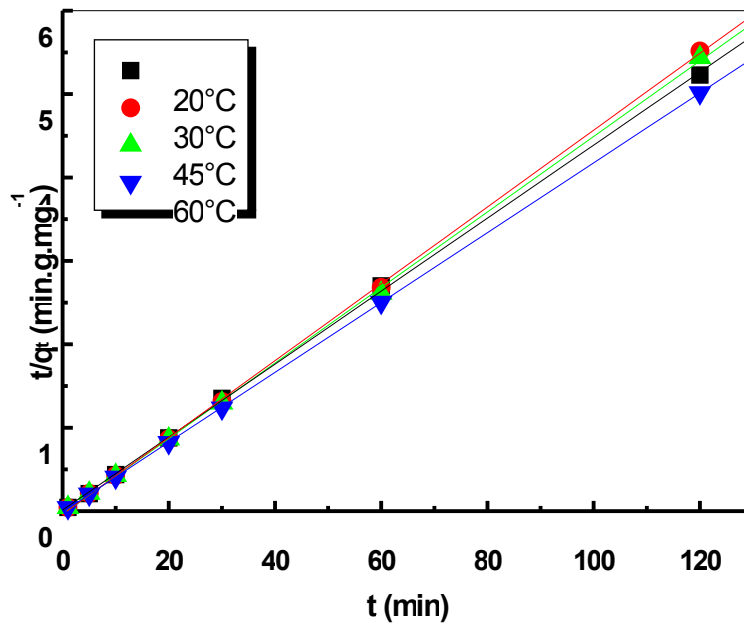


Figure 30 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la rhodamine B par la bentonite traitée à différentes températures.

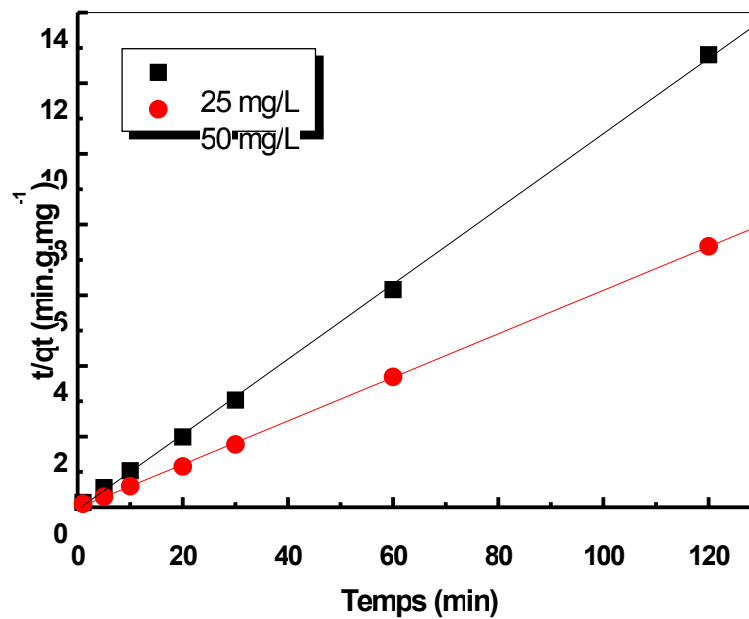


Figure 31 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la rhodamine B par la bentonite brute à différentes concentrations initiales.

Résultats & discussion

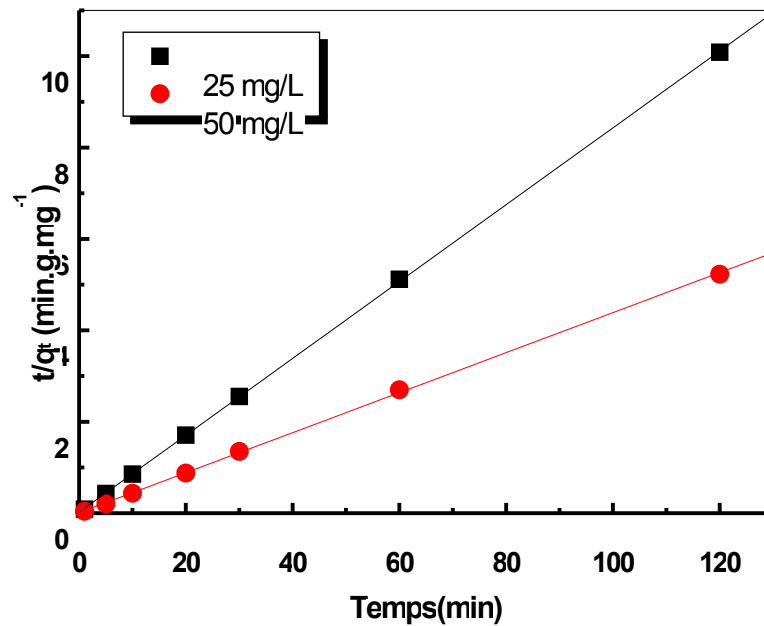


Figure 32 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la rhodamine B par la bentonite traitée à différentes concentrations initiales.

Les valeurs des constantes de vitesses d'adsorption (K), les valeurs des vitesses initiales (h), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e) sont groupées dans les **Tableaux 11 & 12** suivants.

Tableau 11 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du rhodamine B par la bentonite brute

T (°C)	C ₀ (mg/L)	q _e (mg/g) Calculée	q _e (mg/g) Expérience	K (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	h (mg. g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
20	50	16,87	16,23	0,190	52,08	0,999
30	50	16,19	16,13	0,153	40,10	0,999
45	50	14,13	13,88	0,083	16,57	0,999
60	50	11,69	10,41	0,120	16,40	0,999
20	25	9,40	9,88	0,18	15,91	0,999
	50	16,87	16,23	0,19	52,08	0,999

Tableau 12 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du rhodamine B par la bentonite traitée

T (°C)	C ₀ (mg/L)	q _e (mg/g) Calculée	q _e (mg/g) Expérience	K (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	h (mg. g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
20	50	22,85	22,19	0,18	93,96	0,99

Résultats & discussion

30	50	21,70	22,81	0,06	26,37	0,99
45	50	22,08	23,15	0,06	29,25	0,99
60	50	23,89	24,29	0,17	98,17	0,99
20	25	11,39	11,74	0,32	41,51	0,99
	50	22,85	22,19	0,18	93,96	0,99

D'après les résultats obtenus indiqués sur les Tableaux 13 et 14, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption de la rhodamine B sur les échantillons de la bentonite avec des bons coefficients de corrélation ($R^2 = 0,99$).

Dans le cas du bentonite brute, on observe aussi que la constante de vitesse et la vitesse initiale diminuent avec l'augmentation de la température. Les valeurs de q_e calculées par le modèle sont très proche à celles déterminées expérimentalement, ce que justifié la validité de ce modèle.

II.3 Effet de la masse d'adsorbant

Les résultats expérimentaux sont portés sur la [Figure 33](#).

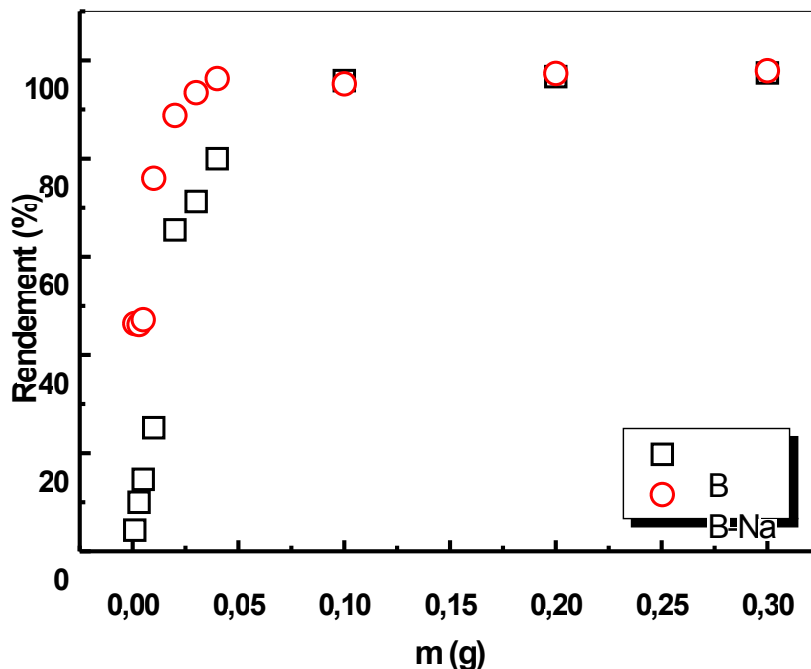


Figure 33: Effet de la masse d'argile sur le rendement d'élimination du colorant.
 $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $V = 10 \text{ mL}$, $pH_i = 4,32$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t_e = 30 \text{ min}$

Résultats & discussion

Au vue de la **Figure 33**, les rendements d'adsorption par la bentonite traitée sont sensiblement constants dans l'intervalle de masse qui comprit entre 0,001 et 0,005g ($R \approx 47\%$). L'efficacité d'adsorption commence à augmenter en fonction de la masse d'adsorbant pour atteindre le maximum à 0,04 g ($R_{\max} = 96,30\%$). Au delà de cette masse, la capacité d'adsorption reste sensiblement constante. Pour le système colorant/bentonite brute, le rendement d'élimination augmente avec la masse d'adsorbant pour se stabilise à 0,1g. Toutefois, l'efficacité d'adsorption par la bentonite brute reste inférieure par rapport à celui de la bentonite traitée à des masses inférieures à 0,1g.

II.4 Étude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption ΔH° , l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG°), pour l'adsorption de la rhodamine B par les deux échantillons de la bentonite sont déterminés en utilisant les équations suivantes:

(22)

(23)

(24)

(25)

Où :

K_d : Coefficient de distribution pour l'adsorption

T: Température absolue (K),

C_o : Concentration initiale du colorant,

C_e : Concentration à l'équilibre du colorant,

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K),

Les paramètres thermodynamiques: chaleurs d'adsorption ΔH° et l'entropie ΔS° sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température de milieu.

D'après les **Figures 34 et 35**, nous avons obtenu des droites avec des bons coefficients de corrélation. Les valeurs calculées de ΔH° , ΔS° et ΔG° sont résumées dans le **Tableau 13**.

Résultats & discussion

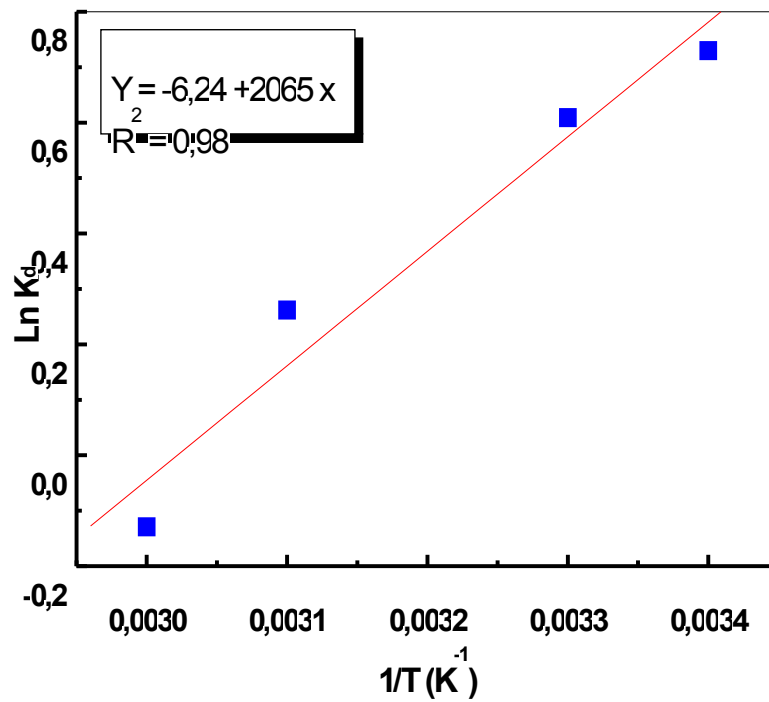


Figure 34 : Évolution de $\text{Ln } K_d$ en fonction de $1/T$.

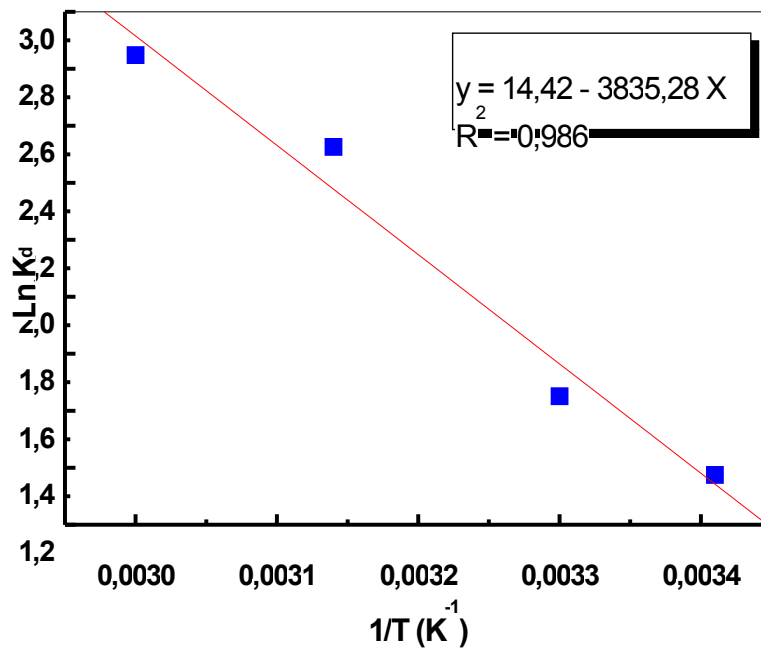


Figure 35 : Évolution de $\text{Ln } K_d$ en fonction de

$1/T$

Résultats & discussion

Tableau 13 : Paramètres thermodynamiques

	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol. K)	ΔG° (KJ/mol)			
			293°K	303°K	318°K	333°K
Bentonite brute	-17,17	-51,88	-1,97	-1,45	-0,67	0,11
Bentonite traitée	31,91	119,97	-3,24	-4,44	-6,24	-8,04

D'après le tableau ci-dessus, la valeur positive de ΔH° confirme que la réaction d'élimination de la rhodamine B par la bentonite traitée suit un processus endothermique, par contre pour le système bentonite brute/colorant le processus est exothermique. $\Delta S^\circ > 0$ indique une augmentation du désordre. L'enthalpie libre (ΔG°), montre que le processus d'extraction est spontané pour les deux systèmes d'adsorption. La diminution de ΔG° , indique que le processus d'adsorption du colorant par la bentonite traitée est favorisé par le chauffage.

II.5 Isotherme d'adsorption

Pour étudier les isothermes d'adsorption du rhodamine B par les deux échantillons de la bentonite, des volumes de 10 ml de concentrations différentes de colorant allant de (2 à 50 mg/L) sont mis en contact avec une masse 0,01g de l'adsorbant à $pH_i = 4,32$. En garde les mêmes conditions expérimentales d'adsorption.

II.5.1 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Cette étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leur simplicités de mise en œuvre.

Le modèle de Langmuir [62] est basé sur les hypothèses suivantes:

La formation d'une seule couche d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant, la surface est uniforme avec absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

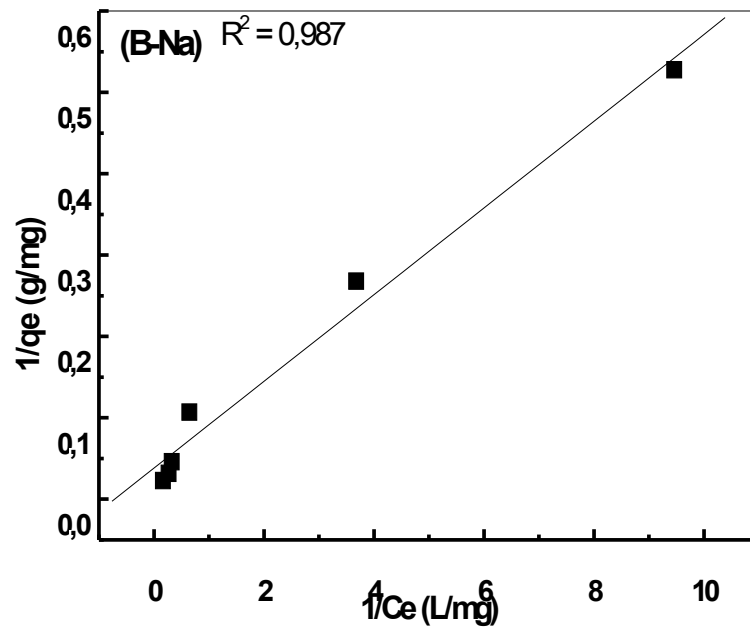
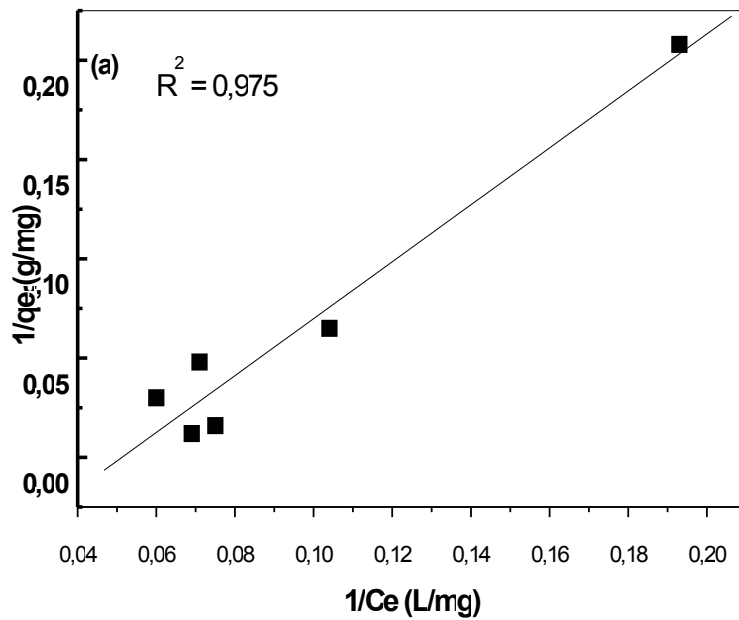
La modélisation des isothermes d'adsorption du colorant sur la bentonite par les modèles de Langmuir et Freundlich, ont été réalisées avec les formes linéarisées (Eq 7 et 9).

Les graphes représentant les isothermes de Langmuir et de Freundlich pour les deux systèmes, sont tracés sur les [Figures 36 et 37](#).

Grâce à un ajustement par la méthode des moindres carrés, nous obtenons pour chaque loi étudiée des droites avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les diverses

Résultats & discussion

constantes déduites des équations des droites obtenues sont regroupées dans le [Tableau 14](#).



Résultats & discussion

Figure 36 : Ajustement à la loi de Langmuir

a) Système bentonite brute/colorant

b) Système bentonite traitée/colorant

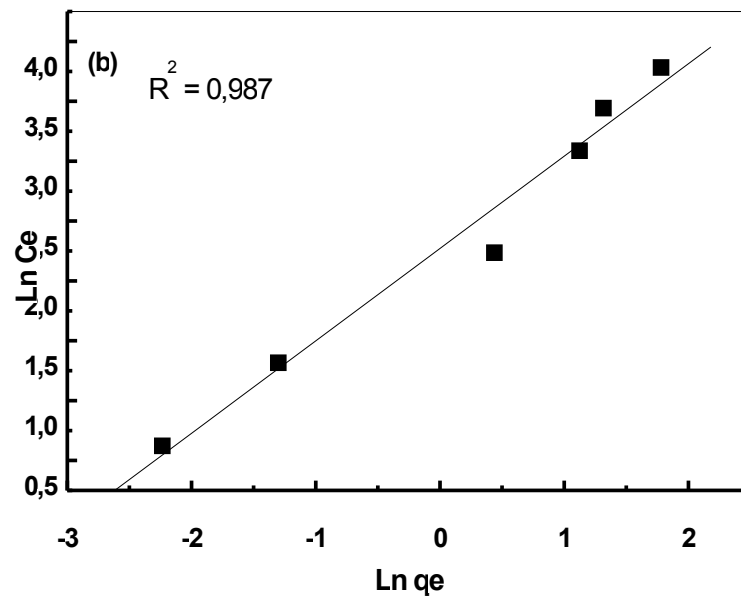
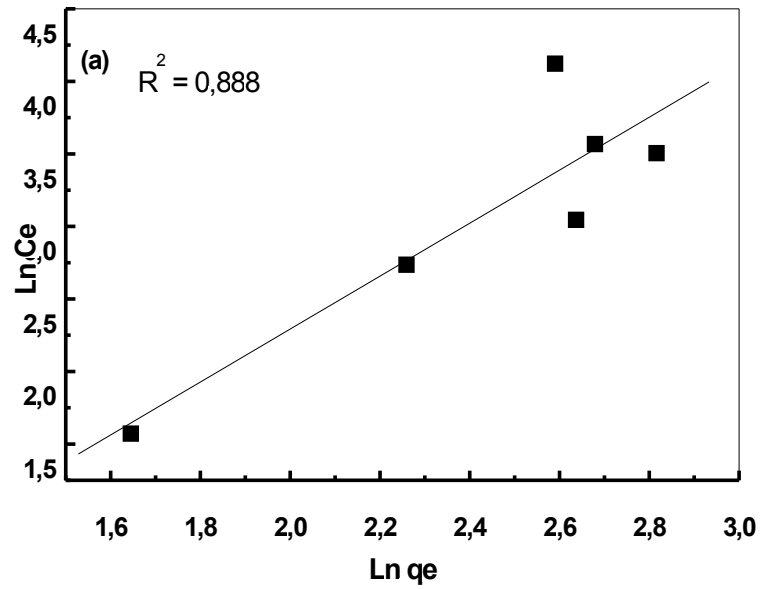


Figure 37: Ajustement à la loi de Freundlich

a) Système bentonite brute/colorant

b) Système bentonite traitée/colorant

Résultats & discussion

Tableau 14 : Constantes de Freundlich et de Langmuir.

	Freundlich			Langmuir		
	<i>N</i>	<i>K</i> (L/g)	<i>R</i> ²	<i>q_m</i> (mg/g)	<i>b</i> (L/g)	<i>R</i> ²
Bentonite brute	1,82	0,26	0,889	14,29	0,049	0,975
Bentonite traitée	0,77	9,68	0,987	26,15	0,71	0,987

D'après le tableau ci-dessus nous déduisons que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption dans le domaine des concentration étudiées.

Les capacités maximaux d'adsorption pour former une monocouche sont 14,29 et 26,15 mg/g pour les systèmes bentonite brute/colorant et bentonite traitée/colorant respectivement. L'utilisation de bentonite traitée dans l'adsorption du colorant cationique (rhodamine B) est largement plus favorable par rapport à la bentonite brute.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a porté d'une part sur l'élaboration et la caractérisation des échantillons de la bentonite brute et traitée et d'autre part sur l'étude comparative de la sorption de rhodamine B par ces deux échantillons d'argile.

Les résultats obtenus ont montré que:

- Les caractérisations physico-chimiques effectuées sur les échantillons d'argiles nous permettent de conclure qu'il s'agit d'une bentonite aluminosilicate de type montmorillonite. Le pH de la suspension argileuse est de nature alcalin. La spectrophotométrie IR confirme la présence de certaines bandes qui caractérisent les deux échantillons de la bentonite (brute & traitée).
- L'analyse par BET montre que la bentonite traitée présente une surface spécifique ($66,21\text{m}^2/\text{g}$) plus importante que celle de la bentonite brute ($45,04\text{ m}^2/\text{g}$). Cette différence observée après sodification est provoquée par l'échange cationique et l'élimination des impuretés.
- L'étude spectrophotométrie UV-visible a montré que le colorant obéit à la loi de Lambert-Beer dans l'intervalle de concentration étudiée.

L'étude comparative du pouvoir de sorption de la bentonite brute et sodique pour la rhodamine B dans différentes conditions opératoires, a montré que:

- Dans le cas de l'adsorption par la bentonite traitée, l'étude de la cinétique à différentes températures a montré que la réaction est très rapide et le rendement d'élimination augmente avec la montée de la température. Après 30 min d'équilibre, le rendement est de 88,78 % à 20°C s'élevant à 97,10 % lorsque la température atteint 60°C . Par contre, avec la bentonite brute le rendement d'élimination diminue avec la montée de la température. Toutefois l'efficacité d'adsorption du colorant par la bentonite brute est moins importante par rapport à la bentonite sodique: dès la première minute du contact, 90,70 % et 39,56% du colorant a été éliminé par la bentonite sodique et brute respectivement (à 20°C).



L'étude cinétique à différents pH initial du colorant a montré que la variation du pH_i du colorant n'influe pas sur le temps d'équilibre de la réaction d'élimination. Ainsi la capacité d'adsorption de la rhodamine B par les adsorbants augmente d'autant plus

Conclusion générale

que le pH_i augmente. Le rendement d'adsorption du colorant par les deux échantillons brute et traitée varie respectivement entre 16,40 à 74,92% et entre 82,34 à 99,9% lorsque le pH_i varie de 3,14 à 8,06.

- La modalisation montre que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre. Ainsi la constante de vitesse et la vitesse initiale augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.
- Le rendement d'élimination du colorant par la bentonite traitée augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant et le maximum du rendement est atteint à 0,04 g ($R_{\max} = 96,30\%$). Pour le système colorant/bentonite brute, le rendement d'élimination augmente avec la masse d'adsorbant pour se stabilise à 0,1g. Toutefois, l'efficacité d'adsorption par la bentonite brute reste inférieure par rapport à celui de la bentonite traitée à des masses inférieures à 0,1g.
- L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et de Langmuir a permis de vérifier que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption dans le domaine des concentration étudiées. Les capacités maximaux d'adsorption pour former une monocouche sont 14,29 et 26,15 mg/g pour les systèmes bentonite brute/colorant et bentonite traitée/colorant respectivement.
- Les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'adsorption ont montré le caractère endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et la spontanéité ($\Delta G^\circ < 0$) de la réaction d'adsorption de rhodamine B par la bentonite sodique par contre pour le système bentonite brute/colorant le processus est exothermique. L'enthalpie libre (ΔG°), montre que le processus d'extraction est spontané pour les deux systèmes d'adsorption.
- Ces résultats nous permettent de conclure que l'utilisation de bentonite traitée dans l'adsorption du colorant cationique (rhodamine B) est largement plus favorable par rapport à la bentonite brute.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Desjardins., 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Arias *et coll.* 2002.
- [2] Dae Jung K., Namgoo K., Wang G.S., Seoung H.K., Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths. *Chemical Eng .Journal* 137, 244–250 (2008).
- [3] L.NAIDJA, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, p 23,(2010).
- [4] I. BOUNOUR, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, p 3, (2009).
- [5] C.Tomlin:The pesticide manualm, 11ème edition, p28, (1997)
- [6] Statterfield. C. N. Heterogenous catalysis in practice ; cours dispensé au Massassuchetinstitut of technology, (1978).
- [7] N.BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire Magister, Université de Skikda, P 17 ,18 (2007).
- [8] H. Maiza, Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, p 3, 4 (2000).
- [9] A. Boivin, Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, p. 36(2003).
- [10] Bellir, 2002 ; Monarrez, 2004.
- [11] Weber *et coll.*, 1991.
- [12] Dipa *et coll.*, 2002 ; Avom *et coll.*, 2001.
- [13] Demirbas *et coll.*, 2006 ; Gilles *et coll.*, 1960.
- [14] A.REFFAS, Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, p 48(2010).
- [15] Demirbas *et coll.* 2006 ; Monarrez, 2004 ; Arias *et coll.* 2002 ; Avom *et coll.* 2001 ; Gilles *et coll.*, 1960.
- [16] M. Reinholds, Thèse doctorat, Université de haute Alsace (2001).
- [17] J.Goambalt, Thèse doctorat, Ecole polytechnique (2004).
- [18] L.Smart, E.Moore, Introduction à la chimie du solide. Masson II, Paris (1996).
- [19] R.Morel, Les sols cultivés. Lavoisier, Paris (1996).
- [20] J.Goambalt, Thèse doctorat, Ecole polytechnique (2004).

- [21] S.Caillère, S. Henin, M. Rautureau. Minéralogie des argiles : I. Structure et propriétés physico-chimiques. 2^{ème} édition ; Masson, Paris(1982).
- [22] U.Hoffman, K.Emedell, D.Wilm,J.Z.Krist. 86, 340-348 (1993).
- [23] C.E.Marshall, J.Z.Krist.91, 433-449 (1935).
- [24] S.B.Hendricks, J.Geol. 50, 276-290 (1942).
- [25] G. PEDRO., Ann. Agrom. Hors Série 1, 16. 1-108, (1965).
- [26] Abdelouahab C., Ait Amar H., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int. Sci de l'Eau, vol 3, 33-40 (1987).
- [27] Marchal R., Barret J, Maujean A., Relation entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin 29,1, 27-40(1995).
- [28] B Nabile., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, (2007).
- [29] F.BOUAZZA, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, mémoire de magistère, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, pp 9-11 (2012).
- [30] L. YUCEF, S.ACHOUR. Etude de l'élimination des fluorures des eux de boisson par adsorption sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 03, Université de Biskra (2004).
- [31] Bérend, I., "Mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95," Thèse d'Université (Institut National Polytechnique de Lorraine) (1991).
- [32] Koch D., Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cutoff walls, Applied Clay Sci. 21, 1-11 (2002).
- [33] Perrin R, pierre S.J. "Chimie industrielle» 2eme édition,). (1999).
- [34] Van der Zee F.P. "Anaerobic azo dye reduction". These doctorat, Wageningen University, the Netherlands (2002).
- [35] Marjorie C., Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris, (1977).
- [36] Karl W., Chimie organique. Edition Eyrolles, (1981).
- [37] Recueil des nomes francaises de textiles. Code de solidite de teinture et impression. Tome 4^{ème} edition AFNOR (1985).
- [38] Jean Lederer. Encyclopedie de l'hygiene alimentaire Tome IV Edition Nauwewelears. Malone S.A. Edition (1986).
- [39] Lee V.K.C., Porter J.F., McKay G., Fixed-bed modeling for acid dye adsorption onto activated carbon, J. Chem. Technol. Biotechnol. 78, 1281–1289 (2003).
- [40] Baskaralingam P., Pulikesi M., Elango D., Ramamurthi V., Sivanesan S., Adsorption of

acid dye onto organobentonite. *J. Hazard. Mater.* 128, 138–144 (2006).

[41] Ozcan A., Oncu E.M., Ozcan A.S., Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 277, 90–97 (2006).

[42] Ozcan A., Oncu E.M., Ozcan A.S., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMAsepiolite. *J. Hazard. Mater.* 129, 244–252 (2006).

[43] Ravikumar K., Deebika B., Balu K., Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *J. Hazard. Mater.* 122, 75–83 (2005).

[44] Ravikumar K., Pakshirajan K., Swaminathan T., Balu K., Optimization of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent. *Chem. Eng. J.* 105, 131–138 (2005).

[45] Gupta V.K., Ali I., Mohan D., Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. *J. Colloid Interf. Sci.* 265, 257–264 (2003).

[46] Gupta V.K., Mittal A., Krishnan L., Gajbe V, Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. *Sep. Purif. Technol.* 40, 87–96 (2004).

[47] Mittal A., Kurup Krishnan L., Gupta V.K., Use of waste materials-bottom ash and de-oiled soya, as potential adsorbents for the removal of amaranth from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 117, 171–178 (2005).

[48] Mittal A., Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater. *J. Hazard. Mater.* 128, 233–239 (2006).

[49] Bhattacharyya K.G., Sharma A., Azadirachta indica leaf powder as an effective iosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. *J. Environ. Manage.* 71, 217–229 (2004).

[50] Ozcan A.S., Erdem B., Ozcan A., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 280, 44–54 (2004).

[51] Marjorie. C. *Chimie organique moderne*. Editions Inter, Paris(1977).

[52] Rodier J. *L'analyse de l'eau*. Edition Dunod, Paris (1996).

[53] Crepy M.N "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin (2004).

[54] Degremont E.G. Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique

: Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France (1996).

[55] GILBIN.R Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité (2001).

Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France). L'Université de Genève.

[56] Goyer R.A and Lehmen M.A .Toxicology of trace elements. Edition John Willey and Sons(1977).

[57] O.M.S. Normes internationales pour l'eau de boisson, Genève (1990).

[58] M. S. Stul et L. Vanleemput, particules size distribution, cation exchange capacity and charge density of defracted montmorillonite. Clay miner, 17, 209-215, (1982).

[59] F. Moulahcene, Elaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose/montmorillonite, thèse de magister, Université M'Hamed Bougara - Boumerdes, (2008).

[60] A. Ozcan, E. Mine Oncu, A. Safa Ozcan, Journal of colloids and surfaces 277 (2006) 90-97.

[61] C.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Tome 2, 2^{ème} édition, OPU, Alger, (2004).

[62] L. Langmuir, Journal of American Chemical Society 40 (1918) 1361.

LISTE DES TABLEAUX		
N°	Titre	Page
1	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	4
2	Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile	10
3	Caractéristiques des minéraux phyllitiques	14
4	les propriétés de rhodamine B	30
5	Récapitulatif des réactifs utilisés	32
6	Quelques paramètres physico-chimiques des échantillons de la bentonite brute et traitée	40
7	Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de bentonite brute et traitée	41
8	Étalonnage du colorant	45
9	Résultats de la cinétique d'adsorption de la rhodamine B par la bentonite brute à différentes températures	47
10	Résultats de la cinétique d'adsorption du rhodamine B par la bentonite traitée à différentes températures	48
11	Paramètres cinétiques de l'adsorption de la rhodamine B par la bentonite brute	57
12	Paramètres cinétiques de l'adsorption de la rhodamine B par la bentonite traitée	58
13	Paramètres thermodynamiques	62
14	Constantes de Freundlich et de Langmuir	66

LISTE DES FIGURE		
N°	Titre	Page
1	Représentation des différentes isothermes d'adsorption	6
2	Représentation schématique de la couche tétraédrique.	12
3	Représentation schématique de la couche octaédrique	12
4	Représentation schématique de quelques groupes de minéraux argileux	15
5	structure de la bentonite	18
6	La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)	22
7	Jaune 2 (colorant diphénylamine)	23
8	Jaune 11	23
9	Structure de phtalocyanine de cuivre	24
10	Structure de l'indigo	25
11	Structure moléculaire d'un colorant xanthène.	25
12	Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé	26
13	Les groupes réactifs du colorant réactif	26
14	Comportement du colorant à mordant en présence du textile	28
15	structure de la rhodamine B	30

16	Spectre Infrarouge de la bentonite brute & traitée	42
17	Isotherme d'adsorption-désorption de la bentonite Brute	43
18	Isotherme d'adsorption-désorption de la bentonite traitée	43
19	Détermination de λ_{\max} du colorant	45
20	Courbe d'étalonnage de rhodamine B	46
21	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par la bentonite brute à différentes températures	49
22	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par la bentonite sodique à différentes températures	49
23	Récapitulatif du rendement d'extraction du rhodamineB en fonction du temps par les deux échantillons d'argiles	51
24	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par les deux échantillons de la bentonite à différents concentrations initiales	52
25	Effet du temps d'agitation sur la quantité adsorbé du colorant à différents concentrations initiales	52
26	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par la bentonite brute à différents pH initiales	53
27	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par la bentonite traitée à différentes pH initial	54
28	Effet du pH initial sur le rendement d'élimination du colorant par les deux échantillons de bentonite	54
29	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la rhodamine B par la bentonite brute à différentes températures.	55

30	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la rhodamine B par la bentonite traitée à différentes températures.	56
31	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la rhodamine B par la bentonite brute à différentes concentrations initiales	56
32	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la rhodamine B par la bentonite traitée à différentes concentrations initiales	57
33	Effet de la masse d'argile sur le rendement d'élimination du colorant.	59
34	Évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.	61
35	Évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	61
36	Ajustement à la loi de Langmuir	64
37	Ajustement à la loi de Freundlich	65

Résumé

Ce travail a porté d'une part sur l'élaboration et la caractérisation des échantillons de la bentonite brute et traitée et d'autre part sur l'étude comparative de la sorption d'un colorant cationique (rhodamine B) par ces deux échantillons d'argile. L'analyse par BET montre que la bentonite traitée présente une surface spécifique ($66,21\text{m}^2/\text{g}$) plus importante que celle de la bentonite brute ($45,04\text{ m}^2/\text{g}$). Cette différence observée après sodification est provoquée par l'échange cationique et l'élimination des impuretés. Dans le cas de l'adsorption par la bentonite traitée, l'étude de la cinétique à différentes températures a montré que la réaction est très rapide et le rendement d'élimination augmente avec la montée de la température. Toutefois l'efficacité d'adsorption du colorant par la bentonite brute est moins importante par rapport à la bentonite sodique: dès la première minute du contact, 90,70 % et 39,56% du colorant a été éliminé par la bentonite sodique et brute respectivement (20°C). Ainsi la capacité d'adsorption de la rhodamine B par les adsorbants augmente d'autant plus que le pH_i augmente. La modalisation montre que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre. Ainsi la constante de vitesse et la vitesse initiale augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et de Langmuir a permis de vérifier que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption. Les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'adsorption ont montré le caractère endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et la spontanéité ($\Delta G^\circ < 0$) de la réaction d'adsorption de rhodamine B par la bentonite sodique par contre pour le système bentonite brute/colorant le processus est exothermique.

Mots-clés: Adsorption, Bentonite, Rhodamine B, Isotherme, Cinétique.

Abstract

This work has focused in part on the development and characterization of samples of raw and treated bentonite and secondly on the comparative study of the sorption of a cationic dye (rhodamine B) by these two clay samples. BET analysis shows that the treated bentonite has a specific surface ($66,21\text{m}^2/\text{g}$) greater than the raw bentonite ($45,04\text{ m}^2/\text{g}$). This observed difference is caused after sodification by cation exchange and the removal of impurities. In the case of adsorption by treated bentonite, the study of the kinetics at different temperatures showed that the reaction is very fast and the removal efficiency increases with temperature rise. However adsorption efficiency of the dye by raw bentonite is less important compared to sodium bentonite: in the first minute of contact, 90.70% and 39.56% of the dye was removed by sodium and raw bentonite respectively (20°C). Thus the capacity of adsorption of rhodamine B by the adsorbents increases more especially as the pH_i increases.¶ The modalization shows that the adsorption process is controlled by the kinetics of the pseudo second-order model. Thus the rate constant and the initial speed increases with increase of the initial concentration of the dye. The application of linearized forms of Freundlich and Langmuir law verified that the Langmuir model is the most appropriate to model the adsorption isotherms. The maximum adsorption capacities to form a monolayer are 14.29 and 26.15 mg /g for the raw bentonite / dye and treated bentonite / dye systems respectively. The thermodynamic parameters of the adsorption equilibrium showed the endothermic nature ($\Delta H^\circ > 0$) and spontaneity ($\Delta G^\circ < 0$) of the adsorption reaction of rhodamine B by sodium bentonite. On the other hand for the system bentonite brute/colorant the process is exothermic.

Keywords: Adsorption, Bentonite, Rhodamin B, Isotherm, Kinetic model.