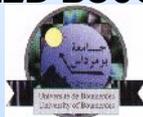


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES



*Faculté des Sciences et de l'ingénieur
Département de Génie Industriel*

Spécialité : Génie Industriel

Option : Chimie Tannerie

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de Magistère

Thème

*Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des
bains de teinture*

Membres de jury :

Réalisé par :

- *Pr. M. HAMADI UMBB Président de jury* *Melle : BENDOUCHE SAMIRA*
- *Pr. M. HACHEMI UMBB Promoteur*
- *Pr. S. LAMOUCHE EMP Examineur*
- *Dr A. CHERFI UMBB Examineur*

12/ 2009



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A la mémoire de ma grand mère « Baya ».

A la mémoire de mon très cher père « Omar ».

A la mémoire de mon très cher frère « Ahmed ».

**A ma très chère Mère qui ne cesse de me soutenir
dans tous les domaines de la vie particulièrement
mes études ainsi que ce travail à toi maman je te dis
mille fois merci.**

**A mes sœurs , Fadhila , Fatma Zohra , et Karima ,
mes frères , Moussa , Mohamed , sidali , Abdelaziz et
Nassredine et Sofiane**

Ayat.

Sara.

A Fatma .Meriem.

A tous mes Amies particulièrement :

Farida, Taous, Samira, Naima,



Remerciements

Je tiens à remercier mon promoteur, le **P_r.M^r.Hachemi Messaoud**, pour son encadrement, son soutien tout au long de mon travail ainsi que son aide documentaire et ses encouragements.

Je tiens aussi à remercier le **P_r.M.Hamadi**, président de jury pour l'honneur qu'il me fait de présider la soutenance de mon mémoire ainsi que les membres de jury le **P_r M^r Lamouri et le D_r. M^r. A.Cherfi**, pour l'honneur qu'il me font d'accepter la tâche d'examiner mon travail.

Je n'oublie pas de remercier l'ensemble des enseignants de L'université **M'HAMED BOUGARA (BOUMERDES)** pour toutes les connaissances acquises auprès d'eux et qui ont beaucoup contribué pour la réalisation de ce travail.

Je remercie les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin pour leur précieuse aide dans la prise en charge des différentes analyses, particulièrement **M^r.M.Zaouia.M^r.Khodja.M^{lle}.Bendou,M_r.Sahel., M^r.Tami, M^r.Hedouche, M^r.Mazouz, M^r,et,M^{me}.Boutiche,M^{me}.Nekaz, M^{lle}.Farida, M^r.Khalafate,M^r.Bouzad.**

SOMMAIRE.

INTRODUCTOIN

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : Les Argiles

Généralités	01
I. Structure des minéraux argileux.....	01
I.1.La Couche octaédrique.....	01
I.2.La Couche Tétraédrique.....	02
II. Classification des phyllosilicates	03
III. Les principales familles structurales.....	03
III.1.Famille des minéraux à 7A°	04
III.2.Famille des minéraux à 10A°.....	05
III.3.Famille des minéraux à 14 A°.....	06
IV. Notions de cations échangeables.....	06
V. Phénomène de gonflement.....	07
VI. Stabilité de la suspension argileuse.....	08
VI.1.Structure de la double couche électrique.....	11
VII. La Bentonite.	14
VII. Propriétés de la Bentonite.	15
VIII. Domaines d'utilisation.	
Chapitre II. Les Argiles Pontées.	16
Généralités.	16
I. Famille des complexes Inorgano-Organo argileux (CIOA).....	

II. Pontage en présence de substances organiques.....	19
---	----

Chapitre III. Les Colorants et l'adsorption.

Généralités.	21
I. Définition d'un colorant.	22
II. Constitution et couleur.	22
III. Classification des colorants.	23
III. 1. Les Colorants Synthétiques	23
III. 2. 1. Les colorants à mordant.....	24
III. 2. 2. Les colorants acides.....	24
III. 2. 3. Les colorants métallifères.	25
III. 2. 4. Les colorants directs.....	26
III. 2. 5. Les colorants cationiques.	26
III. 2. 6. Les colorants au soufre.	27
III. 2. 7. Les colorants de cuve et leurs leuco-sters.....	27
III. 2. 8. Les colorants réactifs.	28
III. 2. 9. Les colorants azoïques insolubles.....	28
III. 2. 10. Les colorants plastosolubles.....	29
III. 2. 11. Les colorants d'oxydation.....	29
III. 3. Les pigments.....	29
III. 4. Les colorants et l'environnement.....	29
III.5. Toxicité des colorants.	31
III. 6. L'adsorption.....	31
	31
	32

Introduction.....	
IV. Principes d'adsorption Liq/Sol.....	
IV. 1. Phénomène d'adsorption.....	
IV. 2. Propriétés d'adsorption.....	
IV. 2. 1. Adsorption physique.....	32
IV. 2. 2. Adsorption Chimique.....	32
III. 3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	33
III.3.1. L'adsorbant.....	33..
III. 3. 2. Dimension des pores.....	33
III. 3. 3. Nature de l'adsorbant.....	33
III.3. 4. Influence de l'adsorbat.....	33
III. 4. Influence de la température.....	33
III.5. Cinétique d'adsorption.....	34
III.6. Isotherme d'adsorption.....	34
III.6. 1. Classification des isothermes.....	35
V. Application industrielle de l'adsorption Liq / Sol.....	38
Chapitre IV. Partie expérimentale.	
Introduction.....	39
I. Préparation des adsorbants.....	39
I.1. Traitement préliminaire.....	39
I.1. 1. Purification de la Bentonite.....	39
I.1. 2. Sodification de la Bentonite.....	40
I. 3. Pontage de la Bentonite avec l'acide acrylique.....	42
I. 4. Application à l'adsorption.....	42

I. 4.1. Colorant Rouge Bermacide CL-BN200.....	42
I. 4. 2. Traçage de la courbe d'étalonnage.....	42
I.4. 2. 1. Choix du filtre.	43
I. 5. Etude de l'adsorption de colorant Rouge Bermacide CL-BN200 par les bentonites..	45
I. 5. 1. Calcule de la quantité de colorant Rouge Bermacide CL-BN200 adsorbées pour les deux matrices argileuse (Ben-Na et Ben-Acide Acrylique).....	46
I. 6. Matériels et Méthodes.....	47
I. 6.1. Méthodes de caractérisations.	47
I. 6.1.1. Méthode de la diffraction des rayons X(DR X).....	47
I. 6.1. 2. Méthode de la fluorescence X (FX).....	48
I.6.1.3. Méthode de la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	48
I.6.1.4. Spectroscopie UV visible.....	48
I.7. Caractéristiques Physico-Chimiques.....	48
I.7. 1. Mesure du pH	48
I.7. 2. Capacité d'échange cationique (CEC).....	48

CHAPITRE V. Résultats et Discussions.

II. Purification et sodification de la bentonite.....	50
II. 1. Analyse (composition) chimique par la fluorescence X (FX) de la Bentonite Purifiée et Sodifiée.....	50
II. 2. Analyse minéralogique et distance réticulaire ($D_{001}A^\circ$) de la Bentonite Purifiée et Sodifiée.....	51
II. 3. Analyse minéralogique et distance réticulaire ($D_{001}A^\circ$) de la bentonite sodique pontée avec l'acide acrylique.....	52
III. 4. Analyse spectroscopique Infra Rouge (IRTF).....	54

III. 4. 1. L'argile purifiée et sodifiée (Ben-Na).....	54
V. Caractérisations physico-chimique et résultats.....	56
V.1. Mesure du pH.	56
V.2. Capacité d'échange cationique (CEC).....	57
VI. Résultats d'adsorption de colorant.	58
VI. Cinétique d'adsorption.	59
Conclusions Générales.....	61
Références Bibliographiques.	

Introduction

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants etc.) 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.

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, comme l'agence de protection de l'environnement (aux U.S.A), ou certaines organisations non gouvernementales, sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

L'organisation mondiale de la santé et l'Union Européenne quand à elles ne fixent pas de lois mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA).

De leur côté, les chercheurs scientifiques de divers horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollution impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les eaux résiduaires des industries textiles, de cuirs, sont chargées de nombreux micropolluants organiques, notamment certains détergents et colorants.

Les argiles jouent un grand rôle dans le forage pétrolier, soit en tant qu'additif rhéologique dans les boues à base d'eau et émulsionnés.

Dans le domaine de l'adsorption en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles pontées avec les résines d'acryliques, désignées par complexes organo-argileux (COA), qui ont été utilisées dans le traitement de la matière organique.

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour centre d'intérêt principal la valorisation de certains types d'argiles bentonitiques algérienne très abondantes telle que la montmorillonite.

Dans la valorisation des rejets de teintures issus des industries textiles et du cuir. Pour cela nous avons préalablement procédé à la modification de structure de notre bentonite. Une réaction d'intercalation avec un acide carboxylique type : acide acrylique ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) à été opérée. Il y a lieu de préciser que notre a porté essentiellement sur l'adsorption d'un type de colorants à savoir les colorants acides notamment le colorant Rouge Bermacide CL-BN 200.

Notre manuscrit comporte Cinq chapitres (I.VI) :

Chapitres I, II, III : Une synthèse bibliographique sur les différents travaux publiés à ce jour relatifs aux argiles et argiles pontées.

Les colorants et leurs applications dans le domaine d'adsorption.

Chapitre IV : Partie expérimentale où sont exposés les méthodes et les matériels utilisés telles que :

L'analyse chimique par la méthode de la fluorescence X (FX) pour identifier la composition chimique de la montmorillonite.

L'analyse minéralogique par la méthode de la diffraction des rayons X (DRX), pour déterminer les minéraux argileux (Montmorillonite, Illite, Quartz), et non argileux (Calcite, Phosphite et les dolomites, les feldspaths etc.).

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier (IRTF), pour montrer les groupements fonctionnels qui caractérisant nos échantillons.

La Spectrophotométrie UV- Visible utilisé dans le phénomène d'adsorption.

Chapitre V. Interprétations et discussions de différents résultats obtenus, et une conclusion générale.

CHAPITRE 01

Généralités

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc.

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [1].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de 2μ environ [2].

Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K).

D'autres caractéristiques peuvent être citées comme : La grande superficie et la réactivité chimique à la surface [3].

I. Structure des minéraux argileux

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles.

Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette.

I.1. La couche octaédrique

Cette structure est composée de deux feuillets d'oxygènes ou hydroxyles compacts dans lesquelles des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés.

I.2. La couche tétraédrique

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles.

Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition $Si(OH)_4$.

C'est les différentes combinaisons entre les deux unités (la feuille octaédrique d'alumine et feuille tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la structure de base qui forment la gamme des minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes.

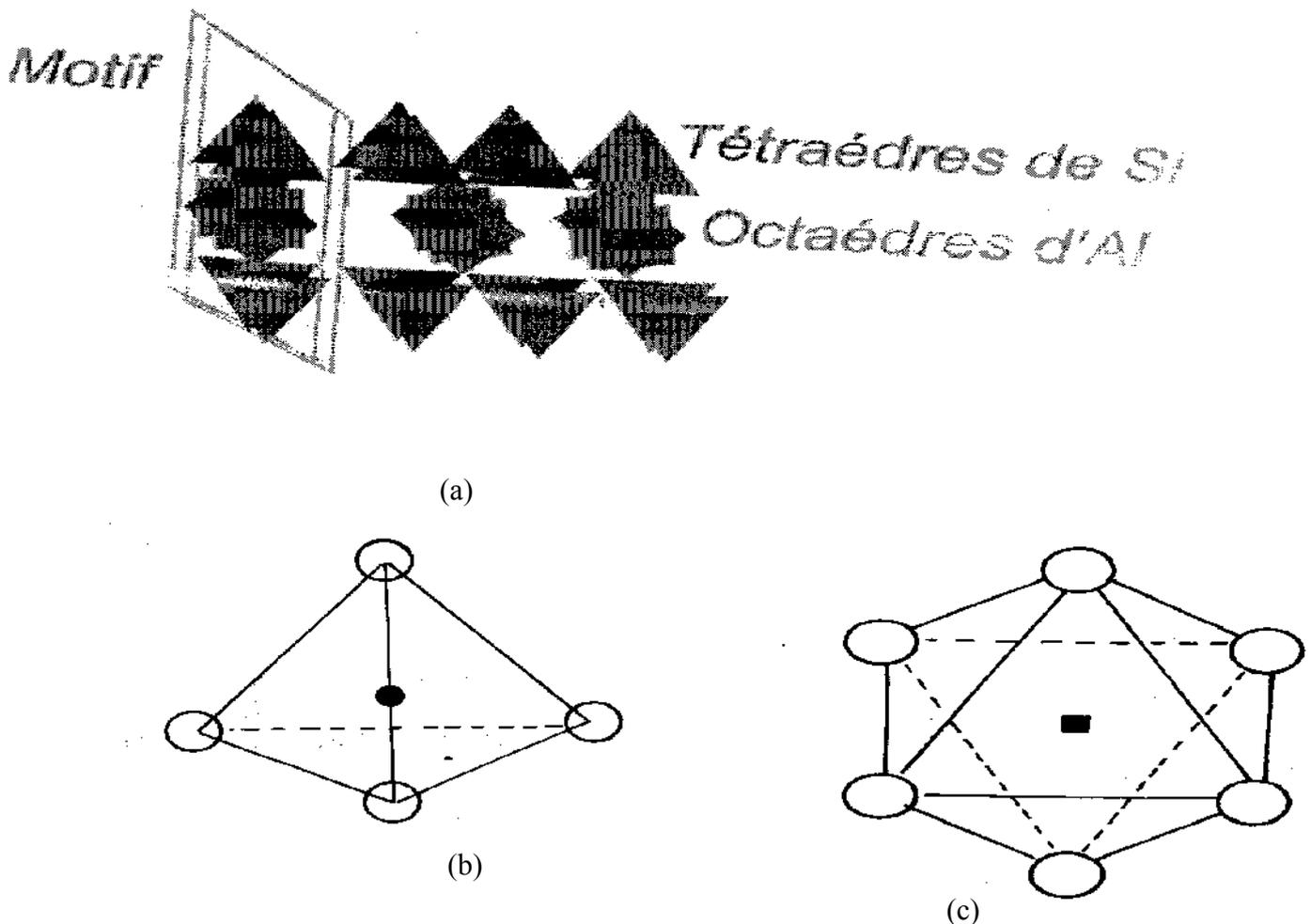


Figure.1. Unités structurales (a,b,c). Tétraédriques et Octaédriques.

II- Classification des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont classés principalement selon trois critères :

L'empilement des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T).

La quantité des sites octaédriques occupés par Al^{+3} .

Pour la couche octaédrique la quantité de groupement substitués des ions d' Al^{+3} par les ions bivalents (souvent le Mg^{+2}), ou de Si^{+4} par des ions trivalents (Al^{+3}) pour les couches tétraédriques.

S'il y a juxtaposition d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, on obtient un minéral noté T.O.

*Les sites octa occupés par des ions de magnésium (Mg), donne la chrysolite $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$.

*Les sites octa occupés par des ions d'aluminium (Al) , donne la kaolinite $Al_2(OH)_4Si_2O_5$.

S'il y a juxtaposition d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques on obtient un minéral noté T.O.T.

Comme le talc et (talc Mg_3) $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$

Les sites octa occupés par des ions aluminium (Smectite dioctaédrique) donne :

Les Pyrophyllite $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$. [4].

III. Les principales familles structurales

Il existe plusieurs familles de minéraux (Phyllosilicates). [2].

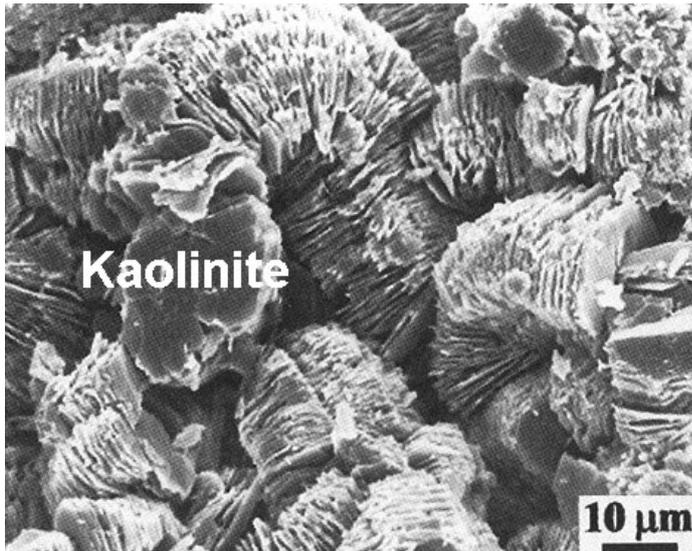
La famille des minéraux à 7 Å°

La famille des minéraux à 10Å°.

La famille des minéraux à 14 Å°.

III.1.Famille des minéraux à 7Å°

Chaque feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique , le représentant de cette famille et le plus commun est la kaolinite , c'est un minéral dioctaédrique où il se produit très peu de substitutions iso morphiques. En adoptant une écriture verticale, correspondant à l'axe Z du feuillet, on représente les schémas des motifs unitaires [2].



KAOLINITE $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

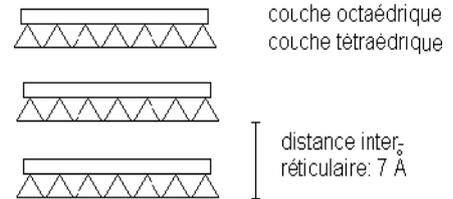


Figure.2. Structure de minérale argileuse « la kaolinite ».

III.2. Famille des minéraux à 10A°

C'est une famille où chaque feuillet est constitué par une couche octaédrique prise en sandwich par deux couches tétraédriques. C'est l'une des plus importantes par le nombre de variétés et par la fréquence de sa présence dans les sols. Les éléments les plus communs de cette famille, sont en trop, les micas plus ou moins altérés (illites) et la glauconite. L'illite se présente sous forme des feuillets de 10A° à trois couches.

Ces caractéristiques minéralogiques sont proches de celles des micas d'où l'existence d'intermédiaires illite- mica blanc.

La glauconite correspond à des feuillets de 10A° dont les plaquette empilées peuvent donner de petit grains vert jaunâtre ou vert bleu.

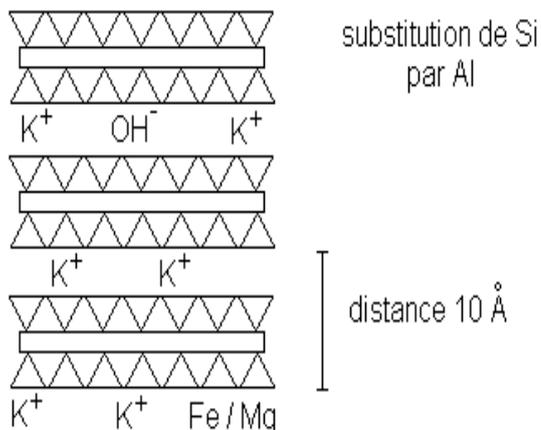
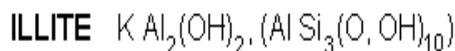


Figure 3. Structure de minérale argileuse (Illite).

III. 3. Famille des minéraux a 14A°

Cette famille de minéraux se distingue des deux autres, par sa structure composite formée par la superposition de deux feuillets élémentaires, un feuillet à 14A° du type Mica, et d'un feuillet brucitique.

Les éléments appartenant à cette famille sont appelés généralement les chlorites vrais, qui sont caractérisés par une équidistance stable, du fait que le feuillet brucitique est électriquement chargé.

Lorsque ces chlorites présentent un déficit de charge, La substitution peut se faire par la présence des cations hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflantes. [3].

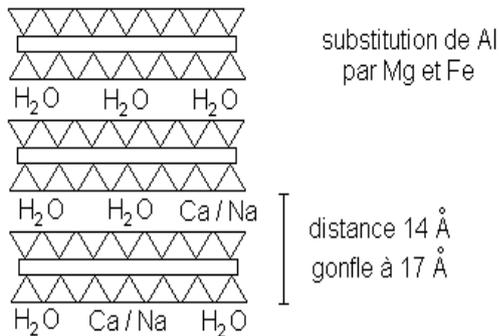
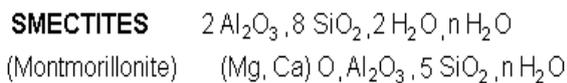
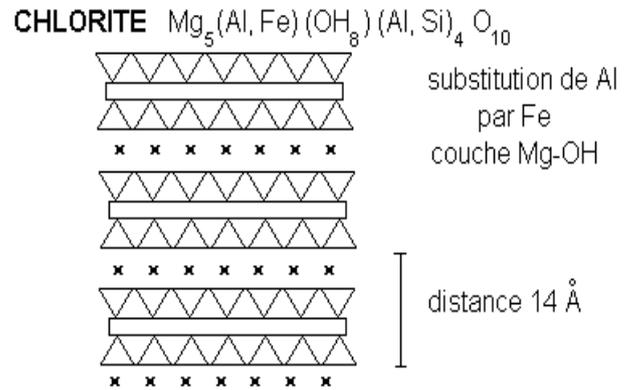
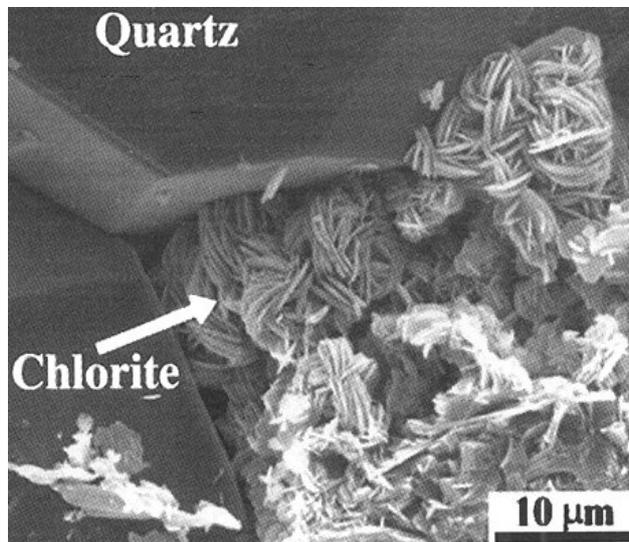


Figure.4. Structure de minéraux argileux « Chlorite, la montmorionillite ».

IV. Notions de cations échangeables

La neutralité électrique des charges doit être respectée, et cela à l'échelle du motif unitaire ou de la maille constituant le feuillet argileux, elle peut être obtenue par simple combinaison des couches tétraédriques de silice (Si) et des couches octaédriques d'alumine (Al) comme dans le cas de la kaolinite. Plus généralement, en raison de ce que les cations constitutifs de certains sites du réseau sont souvent substitués par d'autres, de valence plus faible, l'équilibre électrique ne peut être rétabli que par l'apport de charges de compensation.

On signale que toutes les cavités ne sont pas nécessairement des sites disponibles pour l'occupation par des cations.

Les possibilités de fixation des charges de compensation à l'intérieur du feuillet sont donc limitées.

En général, quand il y a substitution avec déficit de charges dans la couche tétraédrique, la compensation peut se faire par l'introduction de cations dans les cavités hexagonales de sa couche élémentaire d'oxygènes, donc sur l'une des faces basales du feuillet. Dans ce cas les cations sont énergiquement liés et peuvent être communs à deux feuillets successifs, ils donnent une grande stabilité aux empilements de feuillets comme pour le cas des illites.

Quand la substitution a lieu dans une couche octaédrique enfermée entre deux couches tétraédriques, les charges d'appoint se placent également dans les cavités hexagonales de l'une des couches tétraédrique. Ainsi les cations étant éloignés de la couche déficitaire, seront très faiblement liés, c'est le cas de la montmorillonite.

Comme il n'y a pratiquement plus d'attraction entre les feuillets successifs ils sont alors facilement accessibles par le milieu environnant et peuvent être échangés avec d'autres ions.

Les cations échangeables sont donc constitués principalement par les porteurs de charges de compensation faiblement fixés sur les plans basaux des feuillets et aussi, dans une certaine mesure, par ceux retenus latéralement dont les charges satisfont les valences rompues aux limites du cristal.

La quantité de cations susceptibles d'être échangée, représente la capacité d'échange de cations (C.E.C), exprimée en milliéquivalents par 100g d'argile calcinée à 1000 C°. Pour les montmorillonites, selon leurs origines, elle varie selon certains auteurs de 80 à 150 meq/100g, [4].

V. Phénomène de gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile et plus particulièrement la montmorillonite, fixe une quantité notable d'eau sous différentes formes :

*Eau libre : c'est l'eau qui n'a aucun lien avec l'argile elle s'élimine par évaporation aux conditions atmosphériques normales.

*Eau liée : Elle comprend l'eau d'imbibition (eau d'humidité), et l'eau interfeuillet. Concernant la première, le grain présente une surface chargée électriquement, autour de laquelle s'orientent les dipôles d'eau.

Par chauffage, cette eau sera éliminée d'autant plus facilement que sa distance à la surface est grande. Quant la deuxième, elle représente l'eau qui pénètre dans le grain entre chaque feuillet et augmente ainsi la distance réticulaire. (Figure 5) [5].

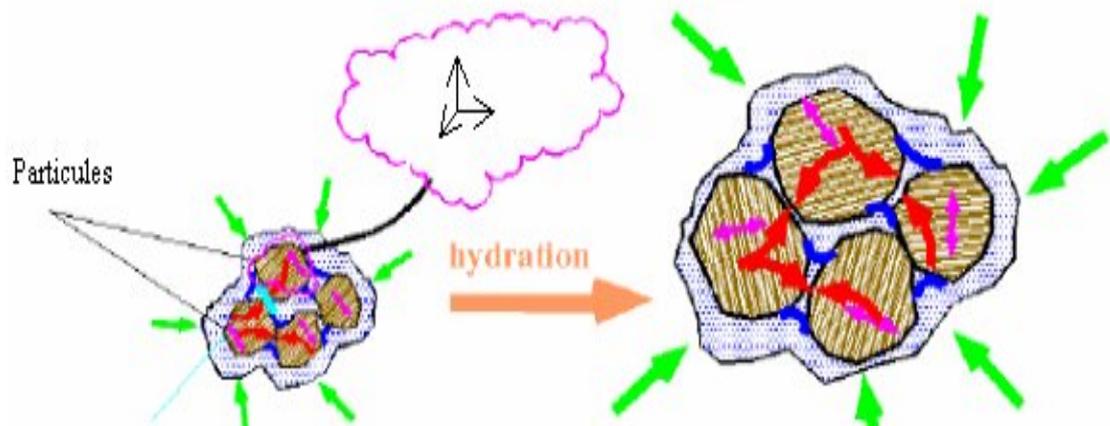


Figure.5 . Argile gonflante

V.I. Stabilité de la suspension argileuse

La stabilité des suspensions d'argile est sensible à différents facteurs, tels que la charge de la double couche, la nature des ions de la couche mobile, les propriétés du milieu continu, etc.

La double couche électrique, correspond à la séparation de charges électriques positives et négatives souvent observée à la limite des deux phases.

La formation de ces doubles couches électriques peut, être produite spontanément lors de la mise en contact d'un solide et d'un liquide, c'est le cas de l'argile mise en suspension.

Structure de la double couche électrique

Plusieurs travaux sont proposés pour identifier le concept de la structure de la double couche électrique, qui sont évolués dans le temps vers une précision de plus en plus grande. [5].

Conception de Helmholtz

D'après les travaux de Quincke, Helmholtz donna une image simplifiée que Perrin adopta par la suite. Il s'agit d'un condensateur chargé dont l'une des plaques constitue la paroi du solide et l'autre la couche de liquide avoisinante.

On a par unité de surface :

$$\delta = Q / C \dots\dots\dots (1).$$

$$C = E / d = \epsilon_r \epsilon_0 / d \dots\dots\dots (2).$$

$$\delta = Q / C = B d / \epsilon_r \epsilon_0 \dots\dots\dots (3).$$

On a :

δ : Différence de potentiel entre les deux plateaux du condensateur.

C : Capacité du condensateur par unité de surface.

Q : La charge.

d : Epaisseur du condensateur.

B : Charge par unité de surface.

E : Constante diélectrique du liquide.

ϵ_r : Constante diélectrique relative.

ϵ_0 : Constante diélectrique du vide absolu.

Couche de Gouy Lorsque la couche interfaciale s'ionise sous l'effet de la solvatation et de l'agitation thermique, les ions mobiles séparés de la surface se répartissent de manière statistique sous l'effet des différentes forces suivantes :

- Une force d'attraction entre les ions mobiles et le liquide qui les solvates.
- Une force d'attraction exercée par la surface chargée sur les ions mobiles.
- Une force d'agitation thermique, donnant des impulsions aux ions dans tous les sens, de sorte qu'en l'absence d'autres forces, les ions mobiles se trouveraient statistiquement également répartis.
- La région où la concentration en ions varie constitue ce que l'on appelle la couche mobile.

Couche de Stern

On considère que la couche interfaciale se compose de deux parties.

- Une première fixée, où des ions adsorbés et non mobiles créent une première chute de potentiel.
- Une seconde, du type couche de Gouy, où les ions mobiles forment une couche diffuse, ayant les mêmes propriétés que la couche de Gouy.

Couche de Graham-Bockris, Devanatha et Muller

Pour interpréter ses résultats, Graham était arrivé à la conclusion qu'il y avait au moins deux couches d'ions adsorbés à la surface des électrodes qu'il étudiait.

La première couche de Helmholtz interne formée par l'adsorption spécifique d'ions.

La seconde couche de Helmholtz externe formée par l'adsorption d'ions sous l'effet d'attraction électrostatique.

Cas de L'argile

L'argile est constituée d'aluminosilicates sous différentes formes, mais souvent le réseau cristallin présente des défauts comme par exemple la substitution des ions Al^{+3} (ion trivalent) par des ions Mg^{+2} (ion divalent), il en résulte dans le réseau, un défaut de charges positives qui donne à l'argile une charge négative et un pouvoir attractif pour des ions positifs alcalins Na^+ , K^+ ou alcalino-terreux Ca^{+2} .

L'argile se neutralise ainsi par ces ions, mais ces derniers sont mobiles, ils sont échangeables.

Lorsque l'argile est mise en contact avec l'eau, les ions s'hydratent, la force qui les retient à l'argile est affaiblie, ils sont d'autre part soumis à l'agitation thermique qui a tendance à les séparer du réseau cristallin et il y a alors formation d'une double couche électrique, la paroi de l'argile prenant une charge opposée à celle de l'ion qui s'est séparé et qui reste cependant dans le voisinage à cause de l'attraction électrostatique.

Ainsi, la stabilité d'une suspension d'argile est, influencée par sa capacité d'échange d'ions, par la nature des ions fixés, et par le degré de salinité de l'eau où elle est plongée. (Figure.6.).

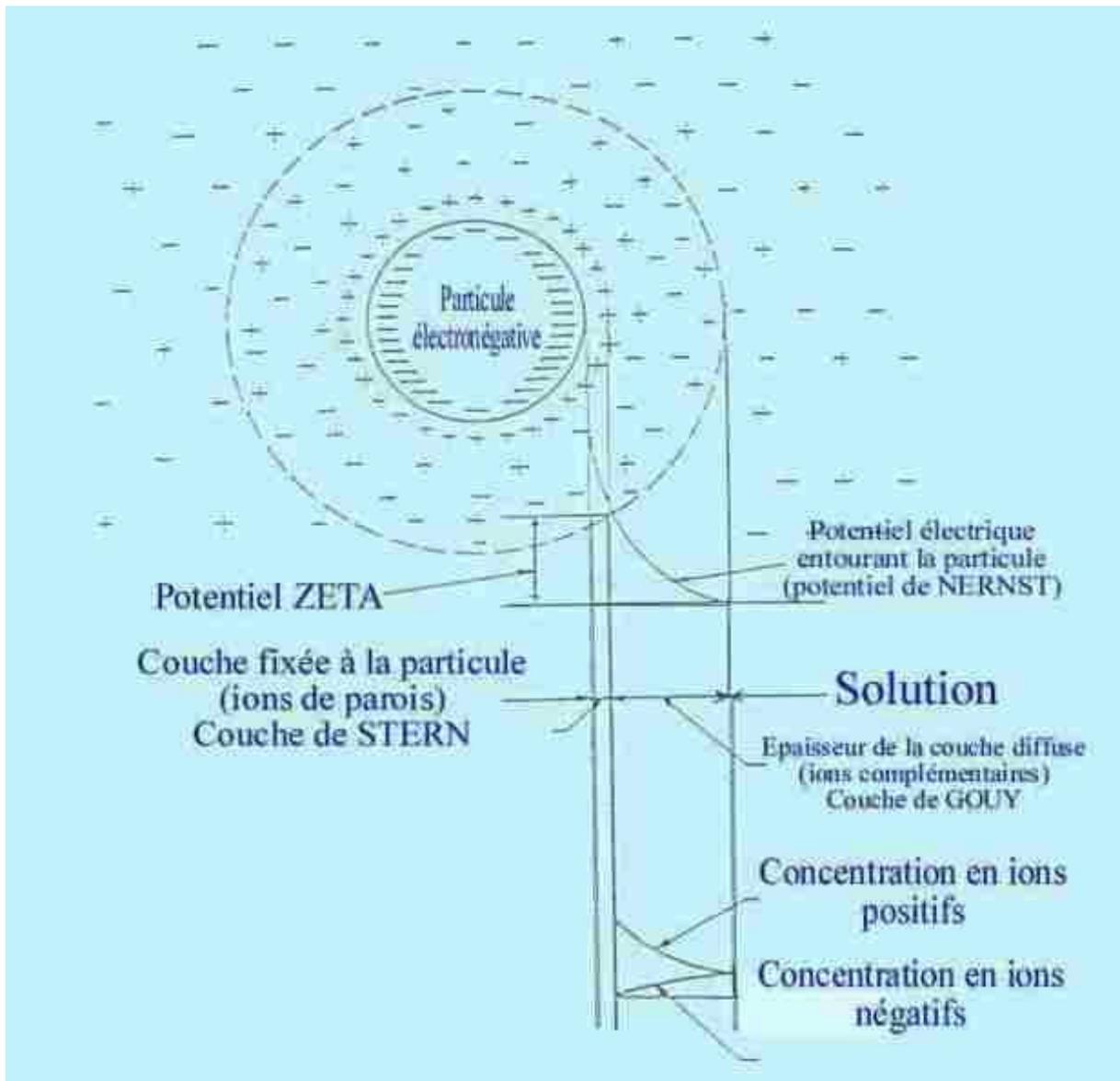


Figure. 6. Structure de la double couche dans une solution colloïdale.

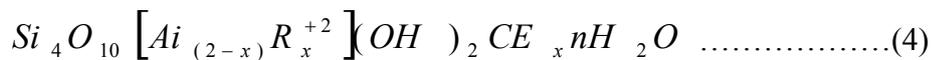
VII. La Bentonite

Le mot « Bentonite », dérivé du nom Fort Benton dans le Wyoming (USA) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile, il s'agit d'une appellation technique, donnée pour

toute argile ayant comme composant principal la montmorillonite, dont le nom fut proposé en 1847 par Damour et Salvetat pour rappeler le nom de la montagne Montmorillon, près de Vienne (France) où elle a été découverte pour la première fois.

* La montmorillonite est généralement un produit d'altération de roches éruptives, quelle que soit de cendres volcaniques, d'après la Thèse de G.Millot, la montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires relativement riches en bases ; particulièrement en Mg et PH légèrement ou nettement alcalin.

La formule générale de la montmorillonite :



Avec :

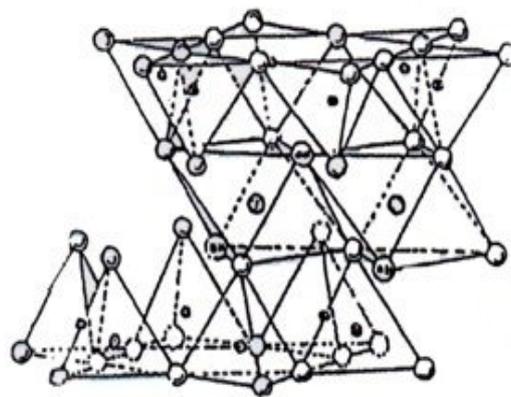
R^{+2} : Mg^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} .

Al : peut être Fe^{+3} , Cr^{+3} .

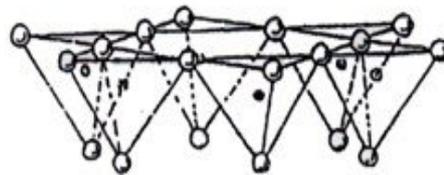
X : Charge du feuillet.

CE : Cations interfoliaires : Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}

R : Est constitué de Magnésium (Mg) dans les montmorillonites types, aussi il existe un nombre de variétés chimiques où R est remplacé par différents cations divalent Fe , Mn , Cr ,[5].



Cations échangeables
x H₂O



○ Oxygène ⊕ Hydroxyde ○ Aluminium, fer, Magnésium
● Et Si, Occasionnellement Aluminium

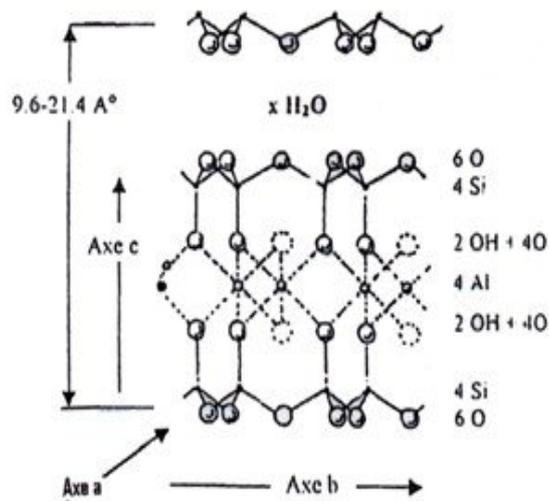


Figure.7. Représentation schématique de la structure de la Montmorillonite

Nous avons précédemment vu (p.4) que le feuillet de la montmorillonite est du type 2/1. (Chaque couche tétraédrique est comprise entre deux couches octaédriques), l'équidistance entre feuillets est de 10Å , les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par des liaisons de coordinance.

Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons covalence.

On constate que deux cavités hexagonales peuvent se trouver superposées et dont certains ions métalliques de grande dimension tels que le Calcium de 1.06Å , ou le Sodium 0.98Å peuvent y prendre place, ces derniers, demeurent à l'extérieur au réseau et échangeables et leur fixation permet la compensation d'un déficit électrique dû à la substitution partielle dans le réseau cristallin de Al^{+3} par Mg^{+2} [3].

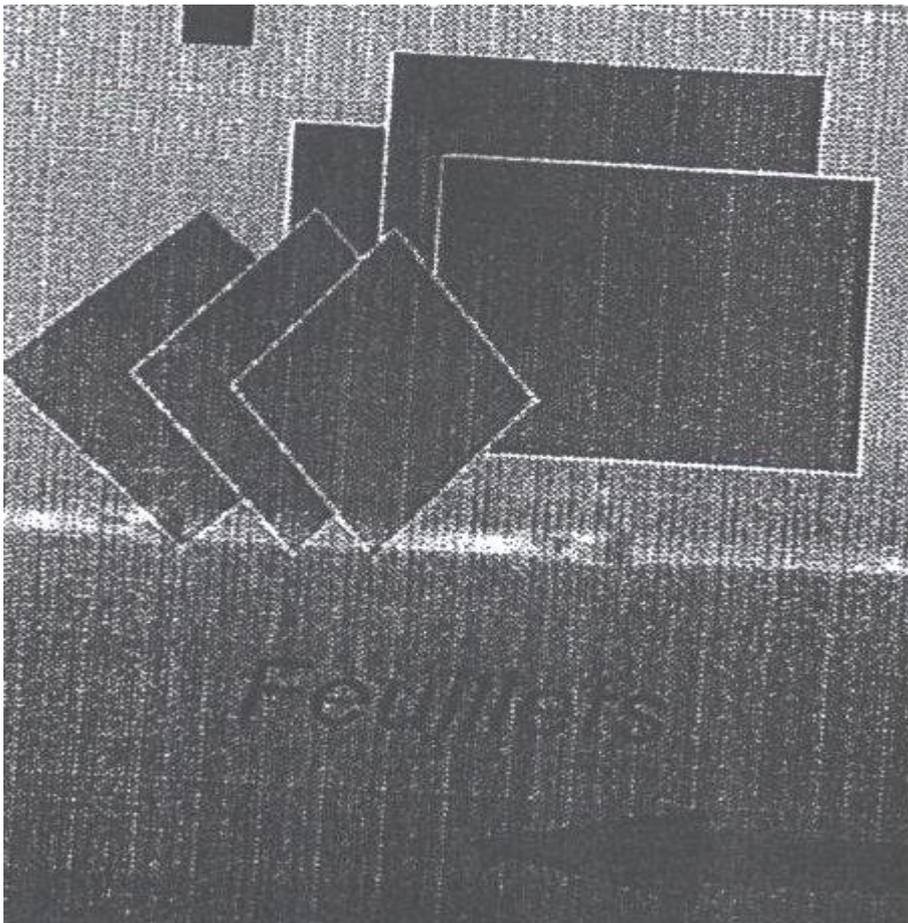


Figure.8. Représentation schématique des feuillets.

VII.1. Propriété de la bentonite

La bentonite possède des propriétés particulières qui la distinguent des autres minéraux argileux et qui sont :

1. La faible cohésion entre les feuillets, le clivage est aisé et spontané dans l'eau. (une grande dispersion) .

Lorsqu'il n y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter, cette propriété est celle du gonflement et elle est spécifique. (Figure : 9).

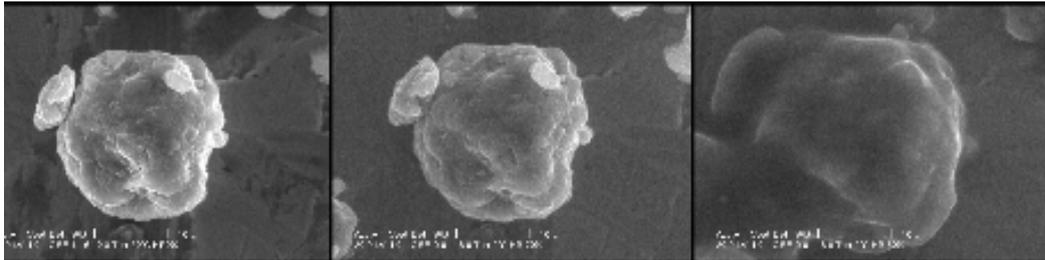


Figure. 9. Etapes de gonflement d'un agrégat (bentonite MX-80).

2. La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande est particulièrement vis-à-vis des ions OH^- .

3. Les suspensions de bentonite très finement divisées sont, très sensibles à la valeur du pH , à la nature et à la concentration des électrolytes, présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales.

4. Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières, ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux sels. Il s'agit en réalité d'une réaction réversible à laquelle sont applicables toutes les lois classiques des équilibres chimiques (lois d'action de masse, lois du déplacement d'équilibre, etc.) [8].

VIII. Domaine d'utilisation

La structure particulière de la bentonite et son exploitation peu onéreuse lui confèrent certaines propriétés. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, aussi par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie) qui rendent son application très utile dans divers domaines.

On peut citer son emploi comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le génie civil et comme catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière.

Aussi, elle est utilisée dans l'industrie du papier, textile, et du cuir, comme sorbant adéquat dans l'épuration des eaux résiduaires contaminées par les métaux lourds, et dans les produits cosmétiques [12].

Dans le domaine de forage elle constitue un support colloïdal des boues à base d'eau et un allégeant dans les laitiers de ciment.

Elle est utilisée sous forme d'argile pontée avec la formation des matrices inorgano-organo argileuses par procédé d'intercalation des différentes substances organiques parmi eux le monomère d'acide acrylique.

CHAPITRE 02

Généralités

En raison de leur grande performance et surtout leurs stabilité thermique et dans une dynamique de recherche scientifique pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de divers horizons sont intéressés à la synthèse et aux propriétés texturales des smectites intercalées inorganiques et similaire à celles des zéolites et aux argiles pontées [6].

Le pontage des argiles par un polymère organique est déterminant dans le processus d'adsorption, d'échange cationique ou d'intercalation, provoquant un accroissement de la distance entre les feuillets. donc un grand espacement interfoliaire.

Dans le domaine de l'adsorption, et malgré leurs instabilités thermique, les complexes inorgano-organo-argileux (CIOA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux résiduaires des industries manufacturières. Les industries, textiles ,cuirs , constructions , verre ,etc. Contaminées par certains micropolluants organiques, tels que les phénols, les pesticides, les colorants. Etc.

Nous nous proposons de présenter en revue et pour chaque famille d'argiles à piliers, une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ces domaines et publiés par ordre chronologique.

I. Famille des complexes inorgano -organo-argileux (CIOA)

Les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus au début des années 1960 [7]. C'est ainsi que Fripiat et al. (1962), ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines), ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe davantage ces produits par rapport aux deux autres matrices.

Brindley et Ray (1964) [8]. ont étudié l'adsorption d'une série d'alcools (C_2 à C_{18}) sur certains types de montmorillonites. Des séries d'espacements basaux entre 14 à 17\AA et 30 à 50\AA ont été observées et discutées selon la nature, la position d'intercalation (horizontal ou verticale) et le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule.

Les travaux menés par Blumestein [9] sur l'adsorption du monomère « Méthyl-méthacrylate » sur certains types d'argiles (montmorillonites sodiques) « Mon-Na », ont montré leurs inefficacités qu'ils ont attribuées aux propriétés hydrophiles de ces matériaux.

Plus tard, Yariv et Heller. [10], se sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline, cyclohexane, et amines cycliques) sur des montmorillonites.

Pour leur part, Mc Bride, Kirchhoff et al [11], ont montré qu'il était possible d'utiliser ces COA pour l'adsorption de certains composés aromatiques.

Les travaux menés par El Dib et al [12], sur l'adsorption de certains hydrocarbures hydrosolubles sur deux nouvelles matrices préparées en mélangeant deux argiles brutes (Kaolinite et bentonite) ont montré leurs inefficacités qu'ils ont attribuées aux propriétés hydrophiles de ces matériaux.

A partir des années 1980, de nombreuses études, sur les interactions entre plusieurs composés organiques et COA ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif Co-adsorbé, le rapport TA /argile et le pH du milieu.

Tous les résultats obtenus jusqu'ici concernant les différentes interactions des COA envers des composés organiques tels que le benzène, toluène, phénol et ses dérivés chlorés, acide tannique ont montré une grande efficacité d'adsorption de ces nouveaux matériaux surtout ceux constitués d'argiles insérées par des molécules tensioactives à longues chaînes [12].

Par ailleurs, certains autres travaux récents sur les interactions argiles pontées-pesticides (notamment sur les herbicides) ont confirmé le caractère hydrophobe de ces COA.

C'est ainsi que Nahal, Carrizosa et al [13], ont montré à travers les différents résultats obtenus qu'il existe effectivement de fortes interactions pesticides-COA.

Hudguet et son équipe [14], ont étudié l'adsorption des composés organiques tel que le méthyle-méthacrylate sous un certain type de smectites (Hectorite), les résultats obtenus d'après différents types des analyses tels que : DRX, ESR, FX, ont montré qu'il y a une bonne adsorption, ainsi leur polymérisation intercalaire d'où l'augmentation de distance réticulaire D_{001} ($15.5\text{\AA} - 17\text{\AA}$).

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, El Guendi, Lebek et Wladyslaw, Choi et Cho [15], se sont intéressés de leur côté à l'adsorption de certains colorants comme le bleu basique 69 et le rouge basique 22 sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs. Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribuées au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles.

Des études récentes menées par Lee et al. [16], sur le traitement des eaux polluées par trois colorants (Violet Cibacète « VC », Orange « OR » et rouge phénolique RP) par emploi de montmorillonite intercalées par des halogénures de cétypyridinium, ont confirmé le caractère organophile de ces matrices et ont permis de classer leurs affinités d'adsorption selon la séquence suivante : $RP < OR < VC$.

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que des chercheurs. [17], ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénolés sur des smectites pontées à l'aluminium et coadsorbées par des molécules tensioactives cationiques.

A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la Co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux.

Shu et al. [18], ont utilisé trois matériaux adsorbants différents dans l'adsorption de certains chlorophénols et nitrophénols et ont constaté que la montmorillonite pontée au zirconium et Co-adsorbée par un tensioactif non ionique (Tergitol 15S-5) adsorbe d'importantes quantités de ces micropolluants organiques en comparaison avec une silicate et une zéolite bêta .

Pour leur part, Jiang et al. [19], ont montré qu'une montmorillonite (Aldrich) intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par Co-adsorption avec de l'hexadécyltriméthyl ammonium HDTMA adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo- inorgano-montmorillonites préparées.

Bouras, al [20], ont étudié l'adsorption d'une série de composés organiques (phénols,pesticides ,colorants anioniques , tensioactives) sur certains types de montmorillonite (M-Al , M-Fe , M-Ti) , des séries d'espacement basaux entre (20 à 27)Å , ont été observées et discutées selon ,la nature du complexe poly cationique intercalé ,la position d'intercalation , et le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule avec optimisation des conditions opératoires tels que : le PH du milieu , le rapport (Me/argile), (H+/Ti), ou (OH /Me), ainsi la vitesse d'adsorption selon la séquence suivante :

$$\mathbf{(Be - Ti) < (Be - Al) < (Be - Fe).}$$

D'autre part d'autres études faites par Z.Boubreka, S.Kacha et ces collaborateurs. [21], sur les traitements des eaux polluées par le colorant acide (Surpanol gaune, « S.4.GL »),

avec l'utilisation de la montmorillonite algérienne sous trois formes. La montmorillonite homoionique sodique « Mon-Na », modifiée avec l'intercalation de sel d'alumine sous forme « Mon Al » et pontée par des composés organiques à long chaîne (Tensioactives »), ainsi l'influence des paramètres tels que l'énergie libre et l'enthalpie sur le phénomène et la cinétique d'adsorption, d'où l'obtention des résultats suffisantes concernant, la vitesse d'adsorption.

De leur part Qian-Yan , Qian Li.[22], ont montré qu'il était possible de former un composite organo-bentonite avec l'intercalation et la polymérisation du monomère dimethyl aniline epochlorure hexane utilisé comme adsorbant des colorants acides qu'ils se trouvent dans les eaux polluées, les résultats obtenus sont satisfaisante selon le phénomène d'adsorption a partir d'analyse minéralogique (DRX) , ainsi la cinétique d'adsorption (thermodynamique) d'après les résultats obtenus concernons l'énergie libre (ΔG°) , Entropie (ΔS°)et l'Enthalpie(ΔH°).

II. Pontage en présence de substances organiques

L'intercalation entre la surface d'une argile et un ion ou un complexe organique ou inorganique, est déterminante dans le processus d'adsorption, d'échange ou d'intercalation Les travaux antérieurs, ont été menés dans le sens de l'orientation de cette interaction en faisant varier les états de surface de l'argile en suspension et ceux de l'adsorbat.

J.Singh et coll [23], ont étudié l'influence de l'acide citrique et de la glycine sur l'adsorption du Hg (II) par la kaolinite à différents pH. Les résultats de cette étude montrent qu'aux pH= 6 et 8, ces acides ont un rôle d'inhibiteur d'adsorption. Par contre, à PH= 4, il a été constaté un effet promoteur significatif. Ces auteurs ont mis en évidence la dépendance de l'effet retardateur ou promoteur de l'adsorption en fonction de la structure et la fonctionnalité d'acide organique, ainsi que le rapport argile/Hg. Il est constaté qu'avec l'augmentation du pH, le citrate de Hg et l'argile tendent à se charger négativement. Par conséquent, le phénomène d'adsorption est sensiblement atténué par les forces de répulsion.

P.Cambier et G.Sposito. [24], dans leur étude de l'interaction de l'acide citrique avec une montmorillonite hydroxy-aluminique, ont montré que , dans un milieu de pH compris entre 4 et 5.5 , le complexe est stable et que seuls les polymères d'Al des surfaces externes réagissent avec le citrate .Par contre si le PH du milieu est supérieur à 7, tous les polymères d'Al

deviennent accessibles aux ligands, et sont rapidement détachés des surfaces basales pour former avec le citrate une nouvelle phase amorphe en dehors des feuillets de l'argile. En d'autres termes, à pH élevé, cet anion accélère la dissociation des polymères d'Alumine de la montmorillonite.

K.Suzuki et al [25], ont intercalé des oligomères hydrox-aluminiques en présence d'alcool polyvinylique. Ils ont constaté que la quantité d'alcool et d'oligomères ajoutées aux montmorillonites augmentent sensiblement leur porosité.

Par ailleurs T.Permien et G.Lagaly [26], ont étudié les propriétés colloïdales d'une suspension de bentonite sodique dans un milieu eau-alcools (méthanol, éthanol, n-propanol). Ils ont montré que dans ces conditions, la dispersion est maximale pour une concentration optimale d'alcool. En outre, ils ont relevé qu'au-delà de cette concentration, les forces d'attraction augmentent et les particules se coalisent. Ainsi la présence de Na Cl contribue à une meilleure dispersion de la suspension argileuse.

F.Annabi et coll [27], ont étudié la rétention de trois alcools par la montmorillonite, à savoir le méthanol, l'éthanol et l'éthylène-glycol., l'étude a montré que la quantité d'alcool retenue est proportionnelle au nombre de cations Ca^{+2} résiduels échangeables et que, de par sa polarité, l'éthylène-glycol est mieux fixé. Il faut noter que la liaison hydrogène joue un rôle déterminant dans la fixation des alcools. A partir de ces nombreux travaux, nous avons utilisé ces argiles (Mont-Na, et Mont- $CH_2=CH-COOH$) dans la dépollution des eaux résiduaires de teintures des industries textiles et du cuir.

CHAPITRE 03

Généralités

La couleur de l'eau potable est due à l'adsorption de certaines longueurs d'onde des radiations de lumière normale « blanche » par des substances dissoutes ou dispersées à l'état colloïdal, à la fluorescence, dans la région des longueurs d'onde visibles, des substances qui absorbent la lumière « blanche » ou ultraviolette [28].

Donc la couleur est une manifestation de l'interaction entre la lumière visible et la matière, qui nous paraîtra alors colorée par elle-même.

Le phénomène de la vision, lui aussi, résulte d'une adsorption de la lumière par la rétine, absorption modifiant par une série de réaction chimique, la structure des protéines du système visuel et provoquant une suite de réponses chimiques ayant pour effet de transmettre les signaux reçus le long du nerf optique jusqu'au cerveau [29].

Le premier colorant de synthèse, la mauvéine (utilisée pour la soie et le coton), a été obtenu par Perkin en 1856. Suivant cet exemple, les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis des noms de minerais (Vert malachite, auramine, etc.) [30].

La plupart des colorants sont issus de cinq matières premières fondamentales benzène, toluène, xylène, naphthalène, anthracène, initialement toutes extraites de l'huile. Les progrès technologiques actuels permettent de les synthétiser, en majorité à partir du pétrole [31].

Pour les usages textiles, on dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents répertoriés dans la couleur index, sous 40000 dénominations commerciales [31].

Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple :Jaune Acide.1.).

Les cinq volumes de Couleur Index ont trait à la classification des colorants selon leur usage (nuance, applications, solidités), leurs constitutions chimiques ainsi que leurs marques commerciales [30].

Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes solide (poudres, granulés), ou liquide (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). La mise en oeuvre des préparations liquides est plus aisée en particulier dans le cas des colorants insolubles dans l'eau.

I. Définition d'un colorant

Les colorants sont des composés organiques capables d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir, ou de diffuser les radiations complémentaires, cette propriété résulte de l'introduction, dans leurs molécules de certains groupements d'atomes insaturés appelés « Chromophores » qui sont des groupements : $C=O$, $C=S$, $-C=N$, $-N=N$, $-N=O$, $-NO_2$, les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes.

Les chromogènes n'acquiesent des possibilités tinctoriales que par association à d'autres groupes d'atomes introduits eux aussi dans les molécules et dénommés auxochromes.

Les auxochromes sont essentiellement les groupements $-NR_2$, $-OH$, $-SH$, $-SO_3H$ et $-COOH$ et quelques-uns de leurs dérivés, ils possèdent des électrons non liants et les transitions impliquant des électrons sont responsables de leurs effets.

Un colorant comporte essentiellement des groupes chromophores et des groupes auxochromes, la multiplicité et la complexité structurale de ces colorants résident dans les variétés possibles de chacun de ces groupes, ainsi que leurs associations selon la nature des fibres à teindre [31].

II. Constitution et couleur

L'irradiation d'une matière par la lumière blanche se traduit, selon la structure de cette matière et l'état de sa surface, par les phénomènes suivants :

* Toutes les radiations incidentes sont réfléchies ou diffusées, la matière nous apparaît alors « blanche ».

* Toutes les radiations sont absorbées, la matière nous apparaît « noire ».

* Une partie des radiations est absorbée sélectivement, la matière nous apparaît « colorée ».

A l'intérieur du domaine visible, des bandes plus étroites de longueurs d'onde bien définies.

Ces couleurs peuvent s'obtenir non seulement en produisant de la lumière d'une longueur d'onde bien déterminée mais aussi à partir de la lumière blanche, par absorption de « couleurs complémentaires » apparaissent les perçus des substances qui nous entourent.

Le tableau suivant indique les couleurs absorbées et perçues en fonction des longueurs d'ondes de la lumière absorbée [31].

Tableau III.1. Couleurs absorbées en fonction de la longueur d'onde

Longueur d'onde absorbée en (nm).	Couleur perçue	Couleur absorbée.
400-435.	Jaune vert.	Violet.
435-480.	Jaune.	Bleu.
480-490.	Orangé.	Vert bleu.
490-500.	Rouge.	Bleu-vert.
560-580.	Violet.	Jaune vert.
580_595.	Bleu.	Jaune.
595-605.	Vert bleu.	Orangé.
605-750.	Bleu-vert.	Rouge.

III. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou leurs méthodes d'application aux différents substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiquesetc. En fait, on est amené à tenir compte simultanément des deux classifications. Chimique, qui intéresse surtout le fabricant de matières colorantes.

Par domaine d'application, utilisé par le teinturier [32].

III.1. Les Colorants Synthétiques :

La classification des colorants est fondée sur la constitution chimique des molécules et des groupes chromophores qu'elles contiennent, ainsi on distingue :

- ✓ Les colorants à mordant.
- ✓ Les colorants acides.
- ✓ Les colorants métallifères.
- ✓ Les colorants directs.
- ✓ Les colorants cationiques.
- ✓ Les colorants au soufre.
- ✓ Les colorants de cuve et leurs leuco-esters.

- ✓ Les colorants réactifs.
- ✓ Les colorants azoïques insolubles.
- ✓ Les colorants plastosolubles.
- ✓ Les colorants d'oxydation.

ET D'un point de vue pratique

La classification est liée à la fois aux textiles teignables, par les différentes classes de colorants, ainsi qu'au mécanisme de teinture.

Les classes de colorants sont les suivantes :

III. 2. 1. Les colorants à mordant.

Ce terme générique a des origines très anciennes : en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Le chrome est en fait le métal le plus utilisé, si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques, par exemple par l'intermédiaire de deux groupes hydroxy proches l'un de l'autre, ils sont utilisés généralement pour la teinture de la laine.

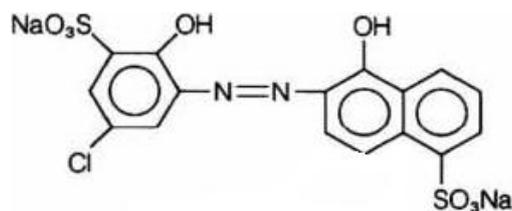


Figure.10. Blue De Mordant.9.

III. 2. 2. Les colorants acides

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur

solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est généralement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes.

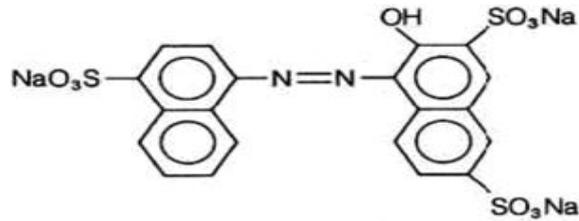


Figure.11. Rouge Acide. 127

III. 2. 3. Colorant métallifères

Pour faciliter le travail du teinturier, en lui évitant le mordantage, l'idée est venue d'incorporer le métal au colorant lui-même, en formant un complexe métallifère au préalable. Les colorants métallifères contiennent un atome métallique (Cr, N, Co). Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides.

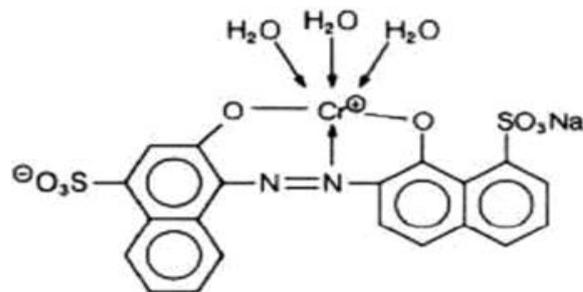


Figure .13. Blue acide. 158

III. 2. 4. Colorants directs

Le premier colorant de cette série fut le rouge Congo qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs également appelés substantifs, ont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupe de sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatique entrant dans leur constitution.

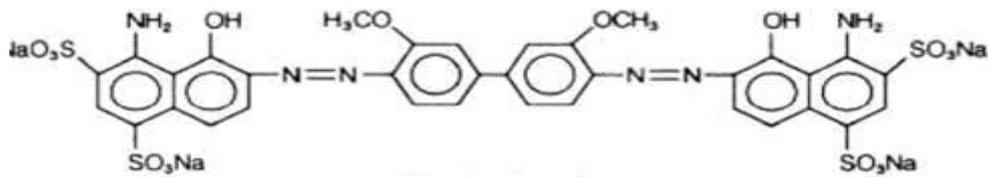


Figure.14. Bleu direct.1.

III. 2. 5. Colorants cationiques

Alors que les colorants acides, directs, et à mordant comprennent des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils ont des groupes amino libres ou substitués. En tant que chlorhydrate, ils sont solubles dans l'eau.

L'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides. Par exemple « C.I.Mordant Bleue 9 ».

III. 2. 6. Colorants au soufre.

Ils sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou phénols en présence de soufre ou de sulfures. Leur constitution complexe est mal définie. Ces colorants sont insolubles dans l'eau.

Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est réoxydé en sa forme insoluble qui reste piégée sur la fibre.

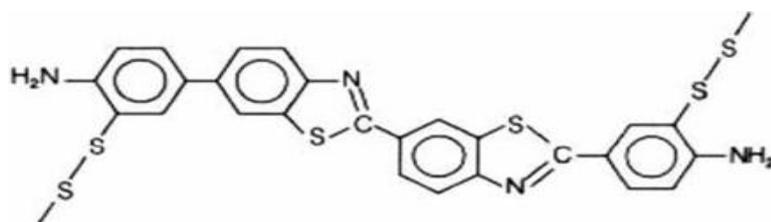


Figure.15. Jaune de soufre.4.

III. 2. 7. Colorants de cuve et leurs leuco-esters

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservé pour désigner toute une série de colorant ayant la caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. La teinture se termine par une réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Les colorants au soufre ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont e constitution bien définie.

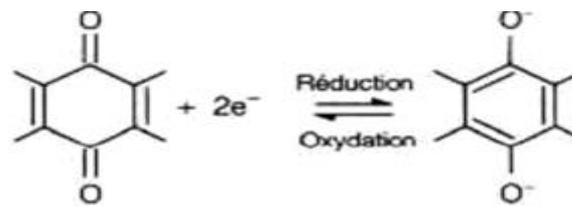
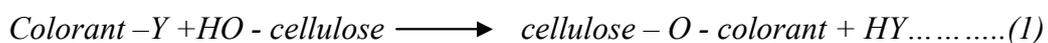


Figure.16. Colorant Réactif.

III. 2. 8. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par réaction :

Soit avec les groupes hydroxy de la cellulose :



Soit avec les groupes amino de la laine ou de polyamide.



III. 2. 9. Colorants azoïques insolubles.

Il est possible de traiter les métaux textiles à l'aide de produits intermédiaires pouvant facilement pénétrer dans les fibres et susceptible de former in situ un colorant azoïque insoluble emprisonné mécaniquement dans la fibre .Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation-copulation. On prépare une fibre avec une combinaison copulant (naphtol),et l'on fait ensuite agir dans un second bain, une combinaison de diazonium , il se forme un colorant azoïque sur la fibre.

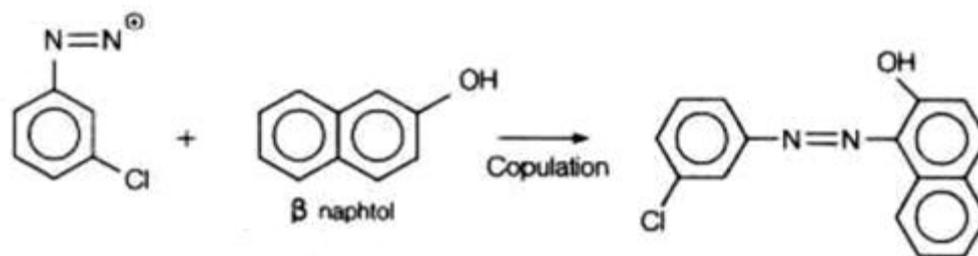


Figure.17.Colorant Azoïque.

III. 2. 10. Colorants plastosolubles

Tous les colorants cités précédemment concernent surtout la teinture des fibres naturelles L'apparition de l'acétate de cellulose, puis des fibres synthétiques proprement dites, a posé de nombreux problèmes du point de vue tinctoriale et à rendre nécessaire la fabrication d'un nouveau type de colorants. Ces nouveaux colorants sont insolubles dans l'eau, ils forment une suspension finement dispersée, d'où le nom de « colorants dispersés ».

Ces colorants sont généralement de nature azoïque ou anthraquinone et se fixent dans les fibres synthétiques sous la forme d'une solution solide d'où leur dénomination de « plastosolubles ».

III. 2. 11. Colorants d'oxydation.

Ces colorants sont obtenus par imprégnation de la fibre avec certaines bases aromatiques, suivie d'oxydation. Le noir d'aniline ($C_6H_5NH_2$) est le plus important.

III. 3. Les Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Étant donné ces caractéristiques, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface à l'aide d'un liant. Ils sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture (ex : dits articles délavables).

III.4. Les colorants et l'environnement

III. 4. 1. Pollution engendrée par les colorants

L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels, ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'auto-épuration, provoquant indirectement des préjudices pour la pisciculture. Cependant, les colorations plus ou moins intenses des eaux, font apparaître la pollution plus importante qu'elle ne l'est en réalité [33].

III. 5. Toxicité des Colorants

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels.

A l'exemple de la directive européenne de 1988 qui approuve le rejet de l'annexe I et de l'annexe II du jaune 2G et du brun FK. Ce dernier serait tenu pour responsable de certaines formes de dégénération du squelette.

La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [34].

Les groupements cancérigènes, sous forme électrophiles ou radicalaires, attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN, et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risques de cancer [35].

Les publications de N et M. MOLL, démontrent le danger de l'utilisation de ces colorants, mis en lumière par ces travaux, les exemples suivants sont édifiants [36].

Le E150 : (Caramel) : C'est un colorant culinaire traditionnel obtenu par chauffage du saccharose on régularise le brunissement du saccharose en ajoutant, afin d'augmenter le

rendement, de petites quantité d'ammoniaque (caramel ammoniacal), de carbonate alcalin ou des traces d'acide minérale au cours du chauffage. Il y a formation du pyrazine et surtout de méthyl-4- imidazole à raison de 50 à 70 mg/kg de colorant. Ce composé est responsable de convulsions chez diverses espèces animales [37].

Le E 161 : Xanthophylles. En Avril 1988, une recommandation a été faite aux états membres de l'UE, de limiter l'emploi de la canthaxanthine, avec proposition de l'interdire dans les fruits et légumes, y compris dans les soupes en sachet, produits boulanger et boissons [38]

Le E 123 : (Amarante) : C'est un colorant Rouge Bordeaux. L'amarante est connue du public en raison des autorisations conflictuelles dont il a été l'objet. Dans les années 70, les russes avaient montré un effet cancérigène et une auto- toxicité chez la souris .Ces résultats avaient entraîné sa suppression en URSS et aux USA .Ce colorant était utilisé à l'époque dans la confection de la grenadine, et sert jusqu'à aujourd'hui à teindre la laine [39].

Miller c'est intéressée particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe $-N=N-$. La rupture des liaisons azoïques de ces derniers entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobine, caractérisée par empêchement du transport de l'oxygène dans le sang [40].

Introduction

Lorsqu'on immerge un solide dans un liquide, il se forme entre les deux, une couche dont les propriétés sont très différentes de celles du reste de la solution. Si la surface du solide est électriquement chargée (cas des oxydes métalliques, des minéraux en général et des argiles en particulier), l'interface liquide-solide acquiert des propriétés électriques. Ainsi le dépôt des limons dans le delta des fleuves s'explique par les variations des propriétés électriques de surface des argiles entre une eau douce et une eau salée.

L'interface est aussi le siège d'échanges de matière, Lorsqu'on plonge de la bentonite dans une eau de pH neutre, le pH décroît brusquement vers les valeurs acides, il y a donc un échange d' H^+ entre l'argile et la solution.

L'adsorption étant un phénomène localisé à l'interface liquide-solide, la structure et les propriétés de cet interface seront déterminantes [41].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [42].

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës :

Gaz/Liquide, Liquide/Liquide, gaz/solide et solide /solide.

IV. Principes d'adsorption Liq/ Sol

IV.1. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène superficiel qui se produit à la couche séparatrice de deux milieux et qui consiste en une adhésion des molécules à la surface d'une matière adsorbante grâce à l'attraction moléculaire, cela implique que seules les molécules se trouvant à la surface de la matière adsorbante sont actives , tandis que celles qui se trouvent au sein de celle-ci n'y participent pas, parce que leurs forces d'attraction sont neutralisées par celles des molécules voisines [43].

Le terme surface, doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grains non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures, cavernes, capillaires et les pores accessibles aux molécules de la phase liquide.

Le solide est appelé adsorbant, le liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

L'adsorption s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène exothermique.

IV.2. Propriétés d'adsorption

L'adsorption est en général physique ou chimique et se déroule seulement à l'interface.

IV.2.1. Adsorption physique

La fixation est due à des forces d'interaction physique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Ces forces d'interactions, qui font intervenir les forces de Van der Waals, ainsi que les liaisons hydrogène sont de nature physique sans transformation de la surface.

Cette physisorption est un processus qui ne requiert que les énergies de l'ordre de quelques Kiloccalories par mole, elle est favorisée par un abaissement de la température [44].

IV. 2. 2. Adsorption chimique

Elle est accompagnée par une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat ; c'est-à-dire avec une transformation de la surface.

Il en résulte que dans la chimie sorption l'adhésion des molécules est beaucoup plus forte que dans l'adsorption physique. Elle met en jeu des énergies en général supérieures à 10Kcal/mole.

Elle est favorisée en général par un accroissement de la température.

L'adsorption physique est un phénomène exothermique.

Le tableau suivant résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau III. 2. Différences principales entre les deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	$\leq 6\text{Kcal/mole}$	$\gt 10\text{Kcal/mole}$
Température du processus.	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

III. 3. Facteurs Influençant le Phénomène d'adsorption

Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont, l'adsorbant, l'adsorbat, et la température de l'adsorption.

III. 3. 1. L'adsorbant

Son influence peut être liée aux dimensions des pores, à la surface spécifique [45].

III. 3. 2. Dimension des pores

Son rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz. Ainsi, le bleu de méthylène, composé de molécules volumineuses, est adsorbé quatre fois plus sur un charbon à gros pores que sur un charbon à pores fins.

III. 3. 3. Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en :

Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.).

Adsorbant polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective.

Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés.

Parmi ces adsorbants polaires, on cite les silicagel et les argiles diverses.

III. 3. 4. Influence de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi :

Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

L'introduction, dans les composés du groupe hydroxyle, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption [46].

III. 4. Influence de la Température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant.

Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

III. 5. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption [47]. Ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible, il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption dans un système hétérogène peut être séquencé en cinq étapes [48].

- Transport des réactifs vers la surface du minéral,
- Adsorption des réactifs à la surface du minéral,
- Réaction chimique de surface,
- Désorption de produits de la réaction de la surface,
- Transport des produits loin de la surface.

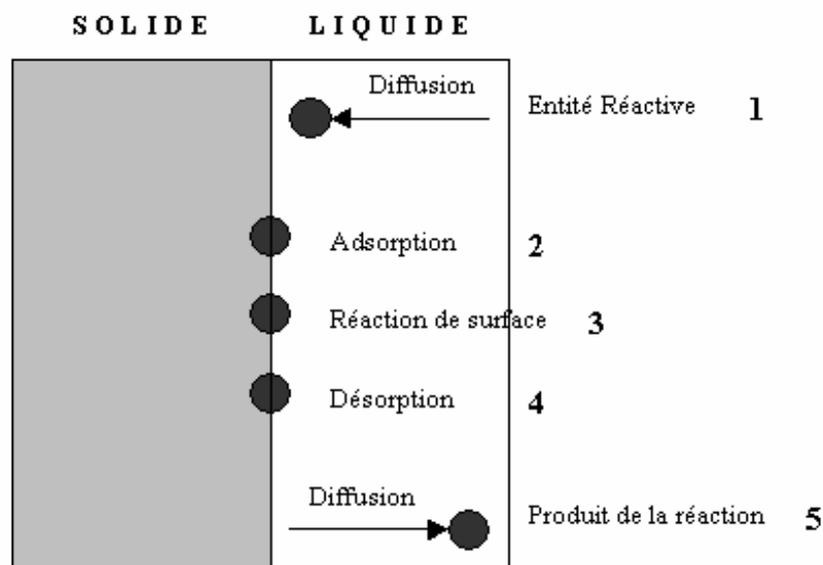


Figure 18 : Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à l'interface solide/ solution aqueuse (modifié de Trudgille, 1986).

III. 6. Isotherme d'adsorption

On représente le phénomène d'adsorption quantitative par la courbe isotherme qui relie la quantité (M) de substance adsorbée (en moles, en poids ou en volume) par unité de poids d'adsorbant à la concentration :

III. 6. 1. Classification des Isothermes

Gilles et ses collaborateurs [49]. ont classé les isothermes en phase Liquide/solide, en quatre groupes principaux de courbes.

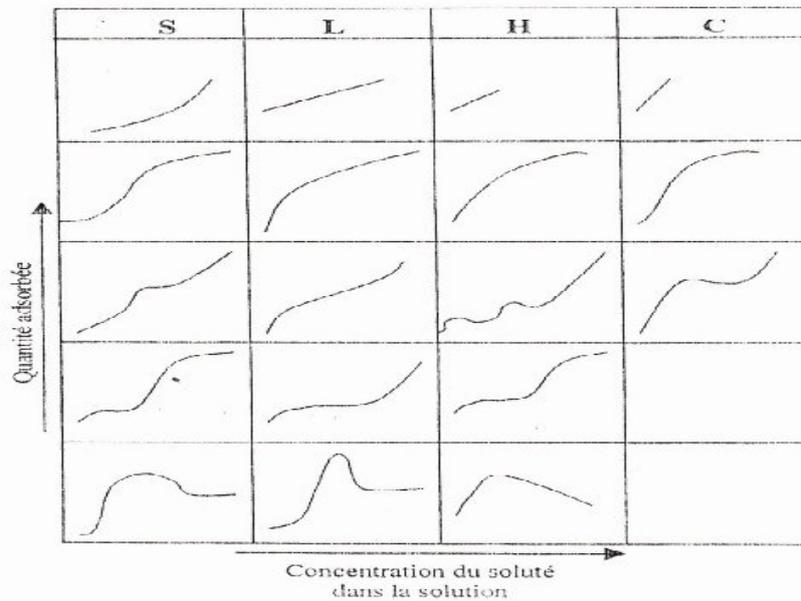


Figure.19 : Types de courbes d'absorption Liq/Sol

D'après la classification de Gilles et Coll (1960).

Courbes du type(S) : elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes, à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une nouvelle couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption.

Courbes du type (L) : elles sont les plus fréquentes, l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

Courbes du type (H) : elles sont aussi appelées « courbes à haute affinité ». Elles sont caractéristiques d'une chimisorption du soluté. On rencontre dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption de macromolécule et lorsque le soluté s'agglomère en micelles.

Courbes du type (C) : elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles, et sur d'autres substrats constitués « des régions cristallines séparées par des régions amorphes ».

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier, correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire, une augmentation d'adsorption, au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches.

Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs équations ont été proposées, selon que l'adsorption se fasse ou non, avec l'interaction moléculaire [50].

L'équation de Langmuir a été proposée en 1916, elle est l'une des plus anciennes et des plus classiques.

Cette équation est basée sur les hypothèses suivantes :

- ✓ La surface du solide est homogène.
- ✓ Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interaction entre elles
- ✓ Les molécules adsorbées ne peuvent former qu'une couche monomoléculaire sur la surface de soluté.

A parti de ces hypothèses, on arrive à l'expression suivante.

$$M = m_0 ac / 1 + ac \dots\dots\dots (3)$$

Où :

M : masse d'adsorbat (mg).

m_0 : la quantité du soluté nécessaire pour recouvrir un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire.

a : coefficient qui dépend de la température, il diminue quand la température augmente, selon une relation du type $a = A \exp(B/T)$, avec A et B comme constantes, et $T(K)$ est la température absolue.

C : concentration d'adsorbant mg/g d'adsorbant.

A une température donnée, la valeur de a dépend de la nature du couple adsorbant adsorbé.

Plus l'interaction entre les molécules de l'adsorbé et la surface du solide sont grandes, plus le coefficient a est élevé [51].

L'équation de Langmuir peut s'écrire :

$$C/M = [C/m_0 + (1/am_0)] \dots\dots\dots(4)$$

Cette forme linéaire permet de déduire, m_0 et a , des données expérimentales.

La relation de Langmuir est plus ou moins bien vérifiée, les écarts proviennent d'une part, de l'hétérogénéité de la surface de la plupart des adsorbants et, d'autre part des phénomènes inévitables d'attraction ou de répulsion entre les molécules adsorbées [52].

Et celle de Freundlich.

$$M = KC \cdot (1/n) \dots\dots\dots(5)$$

Où :

M : La quantité de substance adsorbée en (g/g ; g/l).

K et n : Sont les constantes dont les valeurs diffèrent suivant la substance dissoute ; le milieu et l'adsorbant.

C : La concentration de cette substance après l'établissement de l'équilibre d'adsorption.

C'est dans le domaine des solutions très diluées que l'on a plus d'informations sur les isothermes, à cause des divers travaux sur les micropollutions organiques de l'eau, domaine où l'équation de Freundlich est le plus souvent utilisée.

L'adsorption des corps en solution ne semble pas en générale conduire à de couches d'épaisseur dépassant celle d'une molécule [53].

V. Application industrielle de l'adsorption Liq/Sol

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont nombreuses [54].

Les traitements les plus importants concernent :

La décoloration des jus sucrés.

Les purifications des divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.

Le traitement des eaux.

La dessiccation de produits organiques industriels.

Le tableau III. 3 montre certains adsorbants et leurs applications.

Tableau III. 3. Applications de certains adsorbants.

Adsorbant	Application
Charbon	Traitement des eaux
Noir animal	Purification des jus sucrés
Terre décolorantes	Traitement des huiles

CHAPITRE 04

Introduction

Notre étude expérimentale a porté sur :

I. Préparation des adsorbants telles que, la bentonite sodique et pontée avec l'acide acrylique, par les opérations suivantes concernant, la purification et la sodification.

II. Le pontage de la bentonite avec le monomère d'acide acrylique.

III. Etude de l'interaction de ces matrices avec le colorant Rouge Bermacide CL-BN200. Enfin nous étudions l'interaction chimique de ces matrices avec le colorant Rouge Bermacide CL- BN200, notamment la cinétique d'adsorption. $Q = f(T)$.

IV. Méthodes de caractérisations et matériels utilisés :

IV.1. La Fluorescence x (FX).

IV. 2. La diffraction des rayons x (DRX).

IV. 3. La spectroscopie Infra Rouge par transformé de Fourier (IRTF).

V. La spectrophotométrie U.V visible.

VI. Les caractéristiques physico-chimiques telles que le pH et la capacité d'échange cationique (C.E.C).

Les différents résultats obtenus seront interprétés et discutés.

I. Préparation des adsorbants

I. 1. Traitement préliminaire

I. 1. 1. Purification de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,...), que de la matière organique. Ce procédé est réalisé selon le mode opératoire suivant :

120g d'argile sont dispersés dans un b cher de 5L contenant 1,5l d'eau distillée.

L'agitation est maintenue pendant 30 min. Une solution tampon (Citrates de sodium,

Chlorure de sodium et Bicarbonate de Sodium), telle que le pH du milieu égale   7.3.

Le mélange est chauffé sous agitation mécanique à une température de 40°C pendant 60min on ajoute ensuite lentement 3.5g de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, puis il est refroidie est centrifugé à 300 tr/min pendant 15 min.

Le culot d'argile est lavé par une solution d'acide chlorhydrique à 0.1M pendant deux heures (02H). Après centrifugation l'argile est redispersée dans un litre (01l) d'eau oxygéné H_2O_2 à une concentration égale à 0,03M pendant quarante huit heures (48H). Puis chauffée à 70°C pendant 30min.

I. 1. 2. Sodification de la bentonite [55]

Opération à pour but de traiter la bentonite purifiée par homoionisation sodique (sodification) qui permet à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($<2\mu m$), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique, le protocole opératoire suivant a été adopté :

50g d'argile sont introduits dans un bêcher contenant un litre de solution de Na Cl pur à 1N La suspension est ensuite agitée à l'aide d'un agitateur mécanique pendant quatre heures (4H) sous une vitesse d'agitation égale à 250 tr/mn à une température ambiante. Après décantation de la suspension, la partie limpide du contenu du bêcher est siphonnée.

La suspension est complétée à un litre avec l'eau distillée est agitée pendant deux (02H) heures. Cette opération est répétée jusqu'à élimination des chlorures par le contrôle avec le test au nitrate d'argent ($AgNO_3$). Les chlorures éliminés, la suspension obtenue après la décantation est centrifugée à (2500-300) tr/min pendant 20 min.

Le produit obtenu est ensuite séché à l'étuve à 105°C pendant deux (02H) heures et est broyé. L'argile échangée au sodium ainsi obtenue est conservée dans un pilulier bien fermé.

Le protocole ainsi décrit et représenté par la figure : 19.

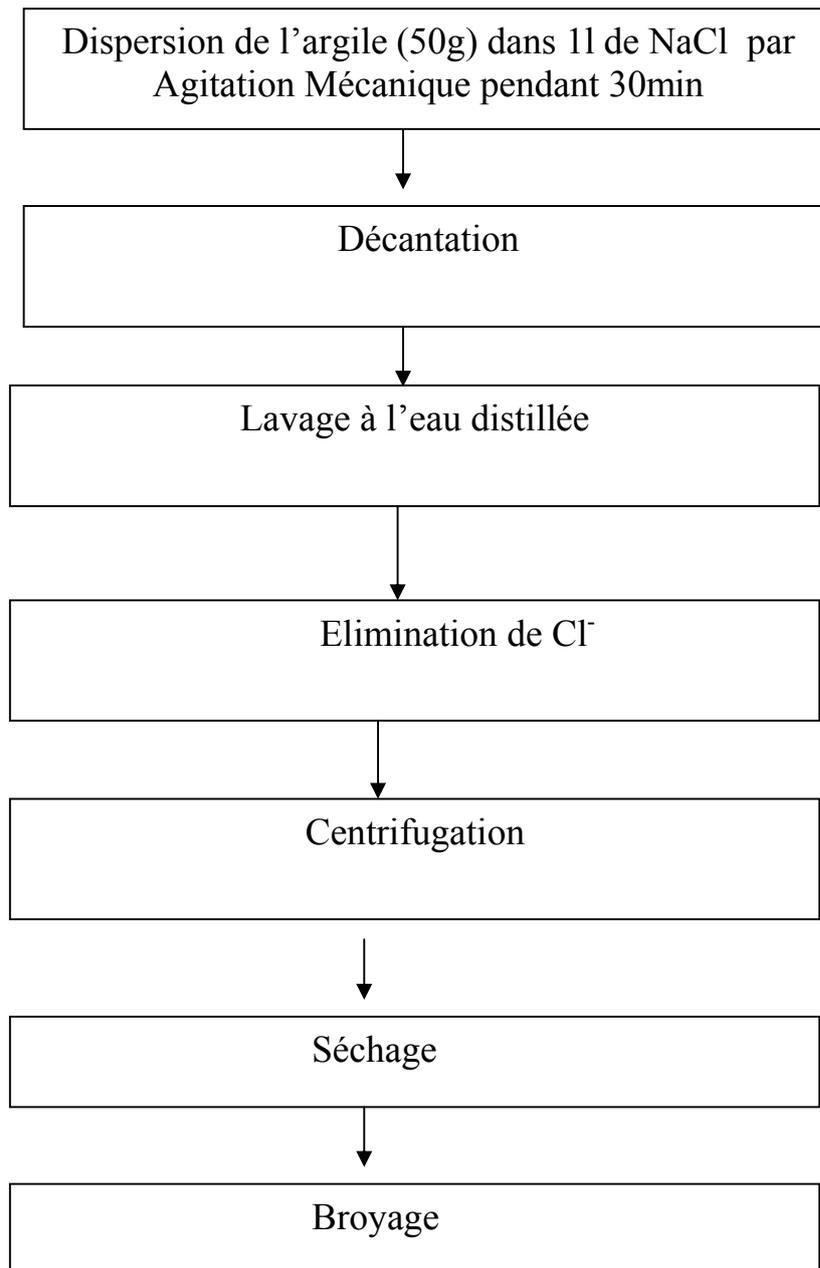


Figure 19 : Schéma du procédé de préparation de l'argile sodique

I. 1. 3. Pontage de la bentonite avec l'acide acrylique [56]

Cette opération est basée sur le protocole opératoire suivant :

10g d'argile sodifiée sont introduits dans un bêcher contenant 250ml de solution d'acide acrylique ($CH_2=CH-COOH$) à une concentration égale $10^{-2} M$ et 0.1g d'amorceur de persulfate de potassium $K_2S_2O_8$. Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur à hélice pendant six heures avec une vitesse d'agitation égale à 770 tr/min et une température ambiante.

Après la décantation, et la centrifugation de la suspension. Le produit obtenu est séché à $60^\circ C$ pendant vingt quatre heures (24 H) et est broyé.

I. 4. Application à l'adsorption. [57]

Examen de l'adsorption, sur les deux matrices argileuses (Bentonite sodique Mont-Na) et la bentonite traitée (pontée) avec le monomère d'acide acrylique préparée, d'un certain nombre de micropolluants organiques susceptibles de polluer les eaux. Comme le rouge Bermacide CL-BN200 a été également étudié.

Nous nous intéresserons à la fin de ce travail d'étudier la cinétique d'adsorption.

$Q = F(T)$.

I. 4. 1. Colorant Rouge Bermacide CL-BN200

C'est un colorant acide, appliqués en milieu fortement acide, leur solubilité est de 25g/l.

I. 4. 2. Traçage de la courbe d'étalonnage

On utilise un spectrophotomètre CHIMA DZU model 14200 pour déterminé les densités optiques de solution colorée Rouge Bemacide CL-BN200.

Pour déterminer la concentration de colorant rouge bermacide, le spectrophotomètre est préalablement étalonné à partir une série de solution à concentration connue.

Pour cela on prépare d'abord une solution mère concentrée.

1g/l pour le colorant du premier groupe Rouge Bermacide CL-BN200.

A partir de cette solution on prépare une série de solution fille par dilution de la solution étalon mère dans des fioles jaugées de 250ml.

I. 4. 2. 1. Choix du filtre

Une fois la série de solution est préparée, on choisie le filtre adéquat.

On verse la solution colorée de la concentration intermédiaire dans la cuve et on détermine la densité optique avec tous les filtres (longueurs d'ondes) de photolorimètre.

On choisie le filtre avec le quel la densité optique a une valeur maximale.

Les résultats sont présentés dans le tableau N° : IV.1.

Tableau V. 1. Evolution de la densité optique en fonction de longueur d'onde

$\lambda(\text{nm})$	420	450	470	490	519	530	600	710
D	0.13	0.30	0.65	0.68	0.70	0.03	0.09	0.11

I. 4. 2. 2. Traçage de la courbe d'étalonnage

On mesure les densités optiques de toutes les solutions préparées et on trace la droite passant par l'origine et le nuage des points sont présentés dans le tableau N°.V2 (voir figure :21).

Tableau V.2. Variation de la densité optique en fonction de la concentration.

C(g/l).	0,0012	0,0024	0,0048	0.0072	0.0096	0,012
	(1/250)	(2/250)	(3/250)	(4/250)	(5/250)	(6/250)
D	0,044	0,074	0,163	0,245	0,326	0,402

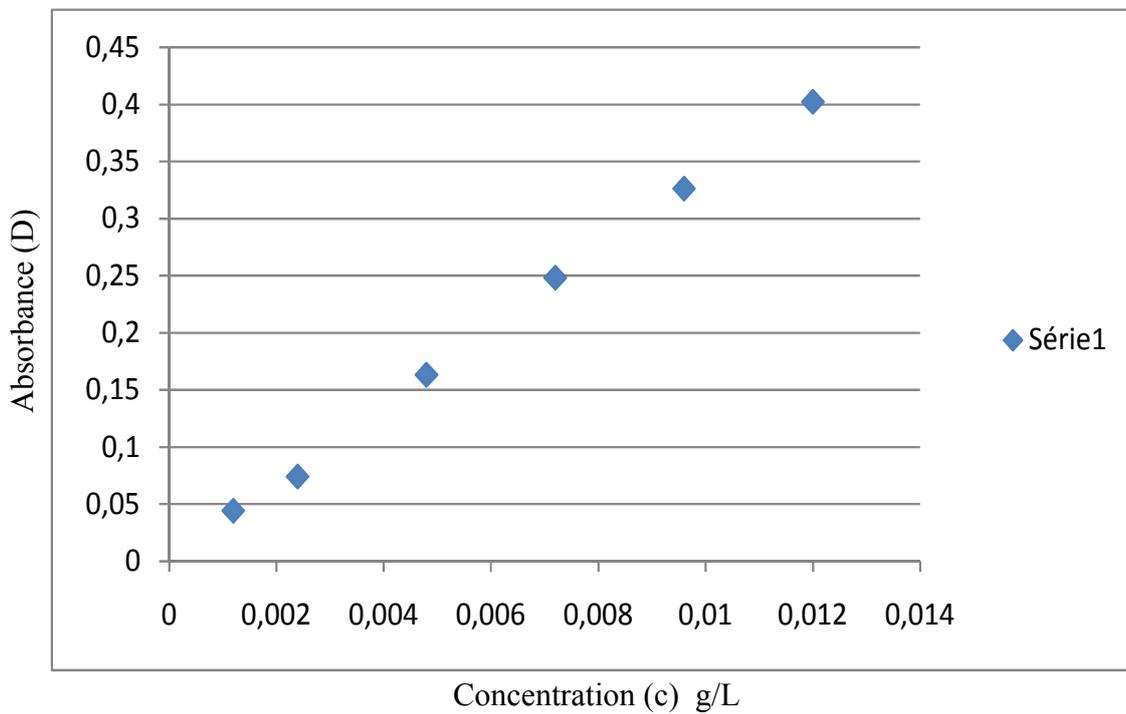


Figure.20. Courbe d'étalonnage de colorant Rouge Bermacide CL-BN200.

I.5. Etude de l'adsorption de colorant Rouge Bermacide CL-BN200 par les bentonites.

L'étude du processus d'adsorption de colorant acide Rouge Bermacide CL-BN200 sur les deux matrices argileuses (Bent-Na et Ben-acide activée) est essentiellement effectuée pour déterminer les conditions optimales au bout duquel instant l'équilibre d'adsorption est atteint. La quantité de colorant adsorbé (Q) est calculée en déterminant la C° résiduelle d'équilibre (C_e) celle-ci et obtenue par spectrophotométrie à 470 nm pour le colorant Rouge Bermacide CL-BN200 selon le mode opératoire suivant :

Dans une série de petits flacons en verre de 25 ml ; une masse de 0.2g des adsorbants (Ben-Na et Ben-Acide acrylique) est mise en contact avec 25 ml de solution de colorant rouge bermacide CL-BN200 a une concentration initiale constant C_i d'un bain épuisé après la teinture.

La concentration initiale est de $6 \times 10^{-3} \text{ gl}^{-1}$ et un pH de 4.95 pour le colorant Rouge Bermacide CL-BN200.

I.5.1. calcul de la quantité de colorant rouge Bermacide adsorbées pour les deux matrices argileuses (Be - Na et Be – $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$) .

La relation suivante (1) permet de calculer la quantité de colorant acide Rouge Bermacide CL-BN200 adsorbé pour chaque prélèvement et dans différents temps, selon la relation suivante :

La quantité de colorant adsorbé exprimé en mg de sorbant par g de solide de l'adsorbant.

$$Q = (C_i - C_e)(V / M) \dots\dots\dots(1).$$

Où :

C_i : Concentration initiale (gl^{-1}).

C_e : Concentration d'équilibre (gl^{-1}), obtenu à partir de la courbe d'étalonnage.

V : Volume de la solution à traiter (ml).

M : Poids de l'adsorbant (g).

Q : Quantité de colorant adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (exprimé en Mg.g^{-1} de l'adsorbant).

I. 6. Matériels et méthodes

I. 6. 1. Méthodes de caractérisations

La caractérisation de la bentonite est basée sur les méthodes suivantes :

V. 6.1 . 1. Méthode de la diffraction par les rayons x.

En vue d'évaluer qualitativement les minéraux contenus dans notre échantillon de la bentonite, des analyses ont été menées à l'aide d'un diffractomètre automatique PHILIPS PW 1710 à radiation (1.5418\AA) Cu.K α .

Le protocole opératoire est le suivant : les échantillons ont été finement broyés.

Le remplissage des portes échantillons a été réalisé du coté arrière de l'évidement.

Cette précaution a été prise dans le but de permettre une répartition statique des grains et d'éviter une orientation préférentielle des plans de diffraction.

Le principe de la DRX est basé sur la loi de **Bragg**:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots(2)$$

λ : Longueur d'onde.(cm⁻¹).

n : Nombre de plan.

d : Distance réticulaire.

θ : Angle de diffraction.

Les rayons X, ont permis des progrès essentiels dans le domaine de la cristallographie des argiles et, en conséquence, dans celui de leur détermination minéralogique.

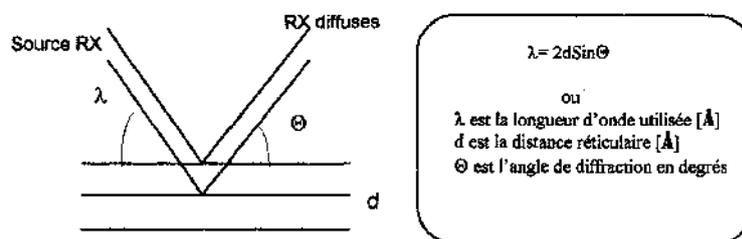


Figure. .21. *Illustration de la loi de Bragg*

I. 6. 1. 2. Méthode de la fluorescence X.

L'analyse chimique de la bentonite (montmorillonite) a été effectuée par la fluorescence X. L'appareil utilisé est de marque Siemens, modèle SRS300, selon le mode opératoire suivant : L'échantillon à analyser est préparé comme précédemment, sous forme de perle en utilisant le tétra borate de lithium comme fondant.

I. 6. 1. 3. Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre « Perkin-Elmer Fourier transform (FT/IR-4100), sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr.

I. 6. 1. 4. Spectroscopie U.V visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques.

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre SHIMA DZU modèle 14200.

Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées lors le dosage.

I.7. Caractéristiques physico-chimiques

I. 7. 1. Mesure du pH [58]

La connaissance du PH des suspensions argileuses est l'un des éléments importants de leur étude théorique. Certains chercheurs ont montré que le pH d'une suspension argileuse dépend de sa concentration pour les faibles valeurs de celle-ci, mais qu'il est pratiquement constant pour les teneurs en matière sèches dépassant 20%. Il faut rappeler que le pH d'une solution est fonction de la température.

Le pH de notre suspension argileuse a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type METROM 650 utilisant une électrode en verre.

I. 7. 2. Capacité d'échange cationique (C.E.C). [59]

La capacité d'échange cationique C.E.C est la quantité de cations susceptible d'être échangée. Elle est effectuée selon la méthode spectrale :

Lors de la mise en suspension d'une quantité d'argile en solution d'électrolytes, une partie des ions compensateurs de l'argile migrent dans la solution. Ils sont remplacés par des ions contaminants venant de cette dernière. Un équilibre s'établit entre les concentrations des ions

en solution et celles des ions fixés sur l'argile. Cet équilibre dépend de la valence des ions, et pour des ions de même valence, il dépend de leur masse molaire.

D'une manière générale, l'affinité des argiles pour les cations est d'autant plus grande que ces cations ont une valence et une masse molaire plus élevée si le cation contaminant est trivalent, l'échange d'ions sera pratiquement total dès le premier contact. Cette propriété est mise à profit dans la méthode proposée pour la mesure de la capacité d'échange cationique à l'aide d'un ion complexe du cobalt, l'ion cobaltihéxamine. $[Co(NH_3)_6]^{+3}$.

Donc, l'agent de dosage est le Chlorure de cobaltihéxamine, $Cl_3 [Co(NH_3)_6]^{+3}$ est un sel jaune orangé dont les solutions aqueuses sont stables plusieurs mois à l'abri de la lumière. On introduit 1g d'argile broyée et séchée à 80°C pendant 24H dans 50ml de solution titrée 0.045 N de cobaltihéxamine. Après un temps de contact d'une heure « 1H » avec d'agitation intermittente, la solution est filtrée et l'excès de sel de Cobalt est dosé sur une longueur d'onde de 470 nm par spectroscopie U.V visible.

CHAPITRE 05

I. Purification et sodification de la bentonite

I. 1. Analyse (Composition) chimique par la fluorescence X (F X)

Les résultats d'analyse chimique de la montmorillonite brute, purifiée et sodifiée sont regroupés dans le tableau.V.1.

Tableau V.1. Composition chimique de la montmorillonite sodique mont-Na

Echantillon	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	TiO_2	MnO_2	PAF
Montmorillonite brute (%)	56,92	16,94	1,31	1,86	1,62	3,40	0,66	0,04	0,02	17,80
Montmorillonite sodique purifiée et sodifiée après (3 ^{ème} lavage avec NaCl) (%)	54,33	16,33	1,25	19,15	1,07	2,95	0,24	0,03	0,007	14,90

I.1.1. Interprétations des résultats :

L'examen de ces résultats montre, une diminution de la teneur en silice (SiO_2) qui passe de 56,92 pour la bentonite brute à 54,33 % pour la bentonite purifiée et sodifiée.

Une diminution de la teneur d'oxyde ferrique Fe_2O_3 de 1,33 à 1,25, due à l'élimination de fer au cours de la purification.

Une diminution de l'alumine Al_2O_3 dont la teneur est ramenée de 16,94 à 16,33 due à l'élimination de l'aluminium au cours de la purification.

Une diminution de la teneur en CaO et MgO qui est due aux cations échangeables par cations de sodium.

Une diminution de la perte à feu (PAF) de la bentonite (montmorillonite) purifiée et sodifiée par rapport à la bentonite (montmorillonite) brute, ceci est due essentiellement à l'élimination de la matière organique lors de la purification.

En parallèle au cours de traitement de la montmorillonite purifiée avec le sel de chlorure de sodium ($NaCl$) pendant trois opérations de lavage. On note une grande augmentation de la

concentration de Na_2O qui passe de 1% à plus de 19%. Cette augmentation fait preuve d'un échange ionique entre les ions de l'argile (montmorillonite) et l'ion sodium issu de sel ($NaCl$) Le nombre d'opération de traitement assure la saturation de l'argile par le sodium.

I.2. Analyse minéralogique et distance réticulaire de la bentonite purifiée et sodifiée (Mont-Na)

Les diffractogrammes de bentonites précurseurs (Montmorillonite naturelle, purifiée et sodifiée) présentés sur la figure A (V_1, V_2) révèlent la présence des minéraux argileux (Montmorillonite, illite) et des phases cristallines (Quartz, feldspaths, calcite, dolomite).

L'examen de ces spectres confirme réellement une bonne purification de la bentonite (Montmorillonite) naturelle avec :

Une disparition de certains raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle de Illite et quartz située à $2\theta = 09A^\circ$ et $2\theta = 25A^\circ$.

Apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers

$2\theta = 21,5 A^\circ$, et $2\theta \in [30-39] A^\circ$. Les résultats d'analyse minéralogique montre aussi, que l'abaissement de la distance réticulaire, elle passe de $15.00A^\circ$ à $13.00A^\circ$. Cette baisse est due au départ des cations Ca^{+2} , Mg^{+2} et K^+ remplacés par ion de sodium Na^+ .

Ce qui démontre la validité d'échange du Na^+ de la solution vers l'espace interfoliaire de l'argile (montmorillonite).

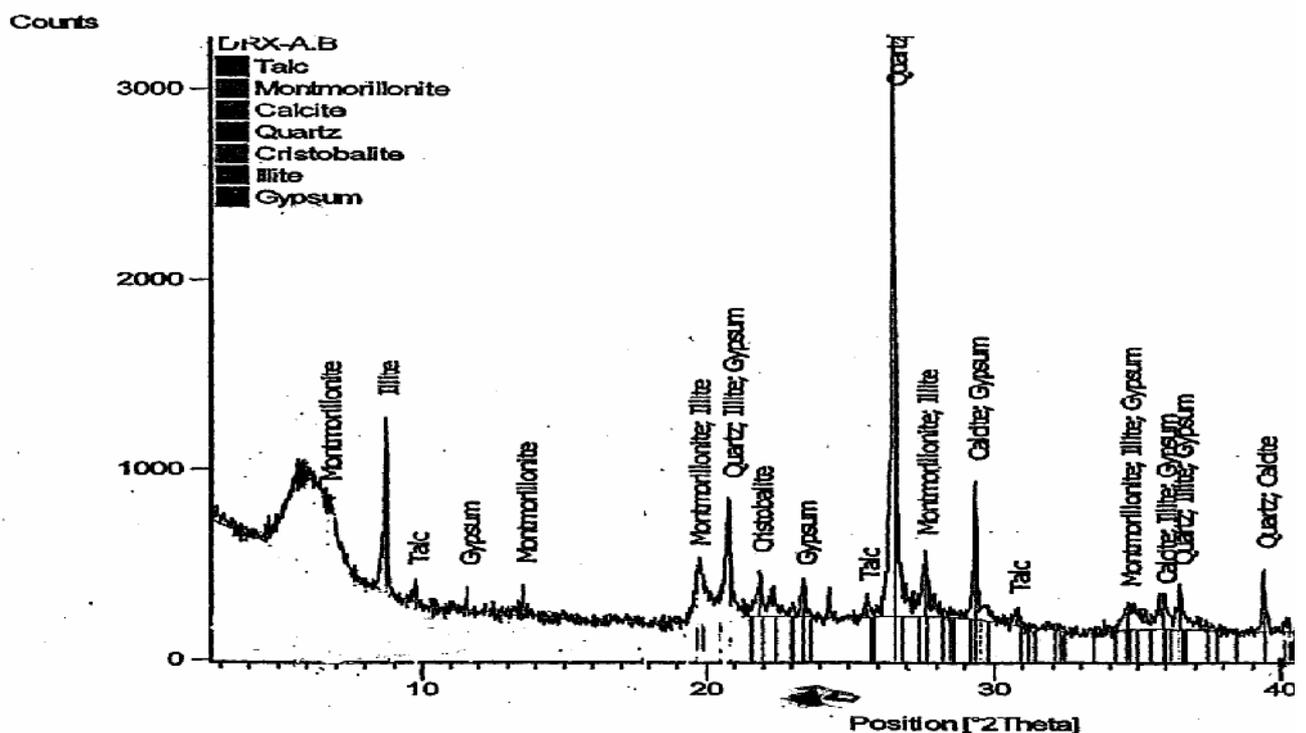


Figure 20 : diffractogramme de la bentonite brute

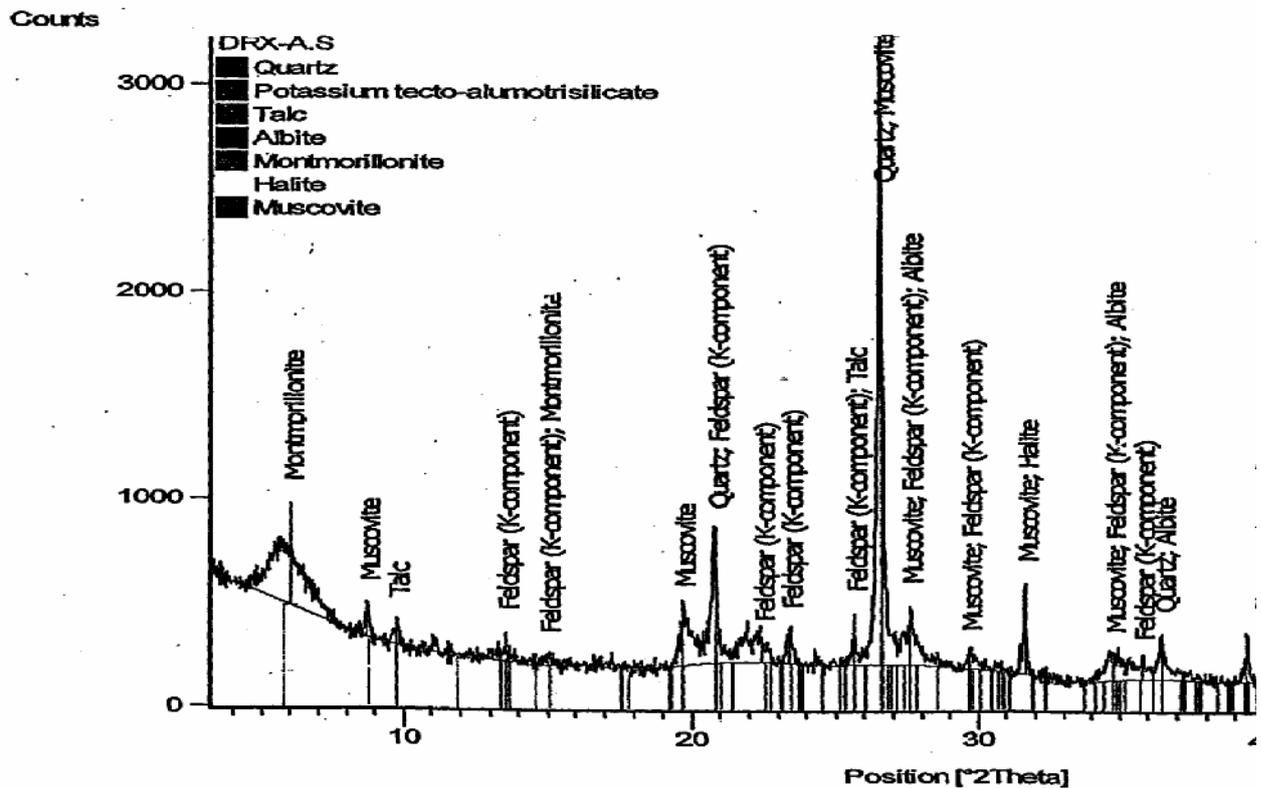


Figure 21 : diffractogramme de la bentonite sodique

I.3. Analyse (composition) minéralogique et distance réticulaire D_{001A° de la bentonite (montmorillonite-Na) sodique traitée (ponté) avec l'acide acrylique.

Le diffractogramme de la bentonite purifiée et sodifiée traitée avec l'acide acrylique est représenté dans la figure IV.3 révélé :

Une disparition de certains raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle de feldspaths située à $2\theta = 13,5A^\circ$.

Disparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers l'intervalle $2\theta \in [20.40] A^\circ$.

L'augmentation de l'espace interfoliaire avec l'accroissement de la distance réticulaire (D_{001A°), elle passe de $13,05A^\circ$ à $14,945 A^\circ$.

Cette augmentation de la distance réticulaire fait preuve qu'il ya une intercalation de monomère d'acide acrylique dans l'espace interfoliaire de la bentonite sodique.

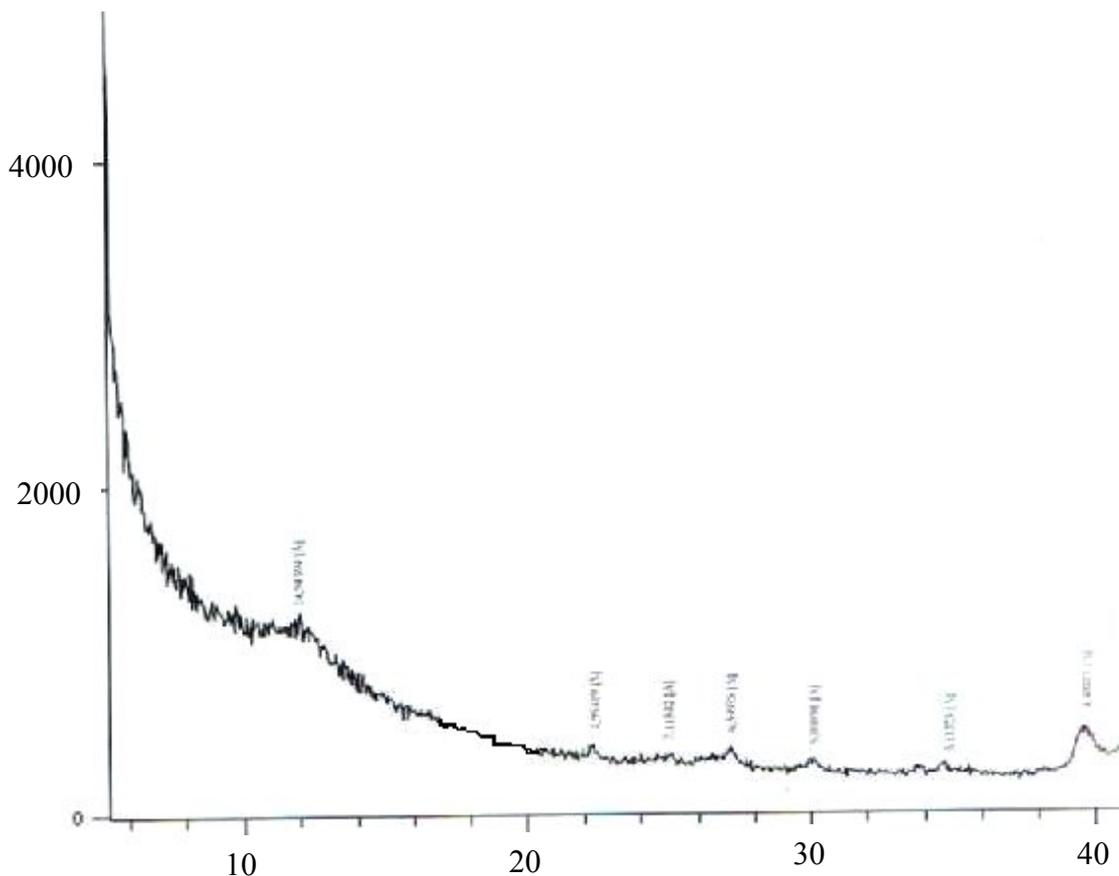


Figure.22 : diffractogramme de la bentonite sodique traité avec acide acrylique

V. 4. Analyse Spectroscopique Infra Rouge (I-R)

L'analyse spectroscopique infra rouge (I-R) a été effectuée sur un ensemble d'échantillons :

V. 4. 1. L'argile purifiée et sodique (Mont-Na)

La figure V.4 représente l'analyse spectroscopique infra rouge de la montmorillonite purifiée et sodique (Mont-Na) a permet l'identification des groupements fonctionnels suivants.

Groupements OH

Les spectres montrent deux bandes d'adsorption situées entre $(3400, 3700) \text{ cm}^{-1}$,

La bande située dans l'intervalle $(3400, 3700) \text{ cm}^{-1}$, est attribué aux vibrations de valence du groupement hydroxyles OH libre de l'eau de constitution.

Liaison Si-O

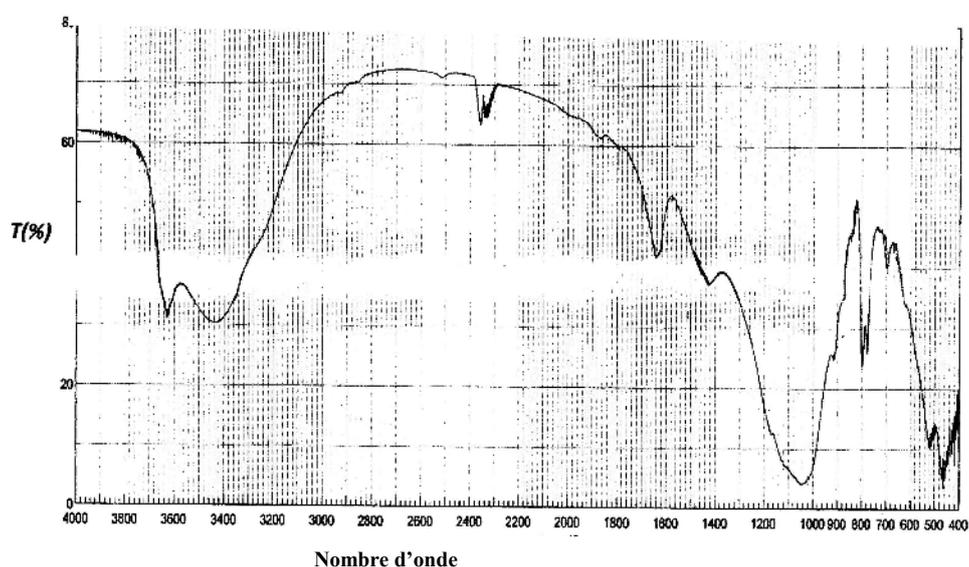
La bande située entre $(1115- 1120) \text{ cm}^{-1}$ centrée vers 1030 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans l'argile sodifiée (Mont-Na).

Les bandes localisées à (521 et 466) cm^{-1} caractérisant respectivement les vibrations de déformations des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg.

Groupement Al-OH

La bande localisée à 916 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation du groupement hydroxyle OH coordonnée à Al^{+3} .

Les bandes situées à (525 et 466) cm^{-1} caractérisant respectivement les vibrations de déformations des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg.



V.5. Argile sodifiée pontée avec l'acide acrylique

La figure III.3 représente l'analyse spectroscopique d'argile sodifiée pontée (traitée) avec l'acide acrylique a montré la présence des fonctions suivantes :

Vibration de valence La bande qui s'étale entre (3200-3700) Cm^{-1} fait apparaître un pic intense avec deux épaulements à (3446 et 3635) Cm^{-1} est correspond aux vibrations d'élongation de groupement hydroxyle $-OH$ lié de l'eau de constitution.

Les bandes situées a (1401,1460) Cm^{-1} , sont attribuées respectivement aux vibrations de valence des liaisons $C-H$, $C-H_2$ caractérisant les hydrocarbures linéaires relatif a la composition de l'argile traitée avec l'acide acrylique.

La bande intense située entre (1000 – 1100) Cm^{-1} centrée vers 1070 Cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison $Si-O-CH_2$.

La bande localisé à 1623 Cm^{-1} correspond aux vibrations de valence du groupement ester ($-COO$) des acrylates d'alkyl ($CH_2=CH-COOR$) formes au cours de traitement de l'argile sodique avec l'acide acrylique.

La bande apparaissant à 1731,44 Cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence du groupement carbonyle ($C=O$) d'acide acrylique utilisé.

Vibration de déformation.

Les bandes situées à (522-467) Cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons $Si-O-Al$ et $Si -O-Mg$.

La bande localisée à 844.55 Cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation des liaisons $Al - OH$ de l'argile traitée (pontée) avec l'acide acrylique.

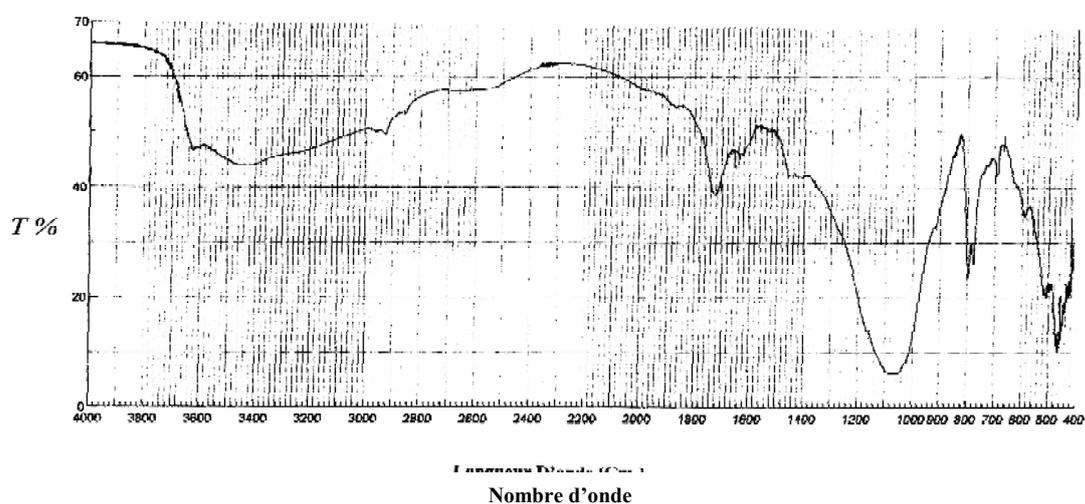


Figure.25 : Analyse spectrale de la bentonite sodique traité avec Acide acrylique.

Les résultats des analyses minéralogique et spectral montrent qu'il y a une polymérisation de monomère d'acide acrylique dans l'espace interfoliaire de la bentonite sodique.

V.7. Résultats des caractéristiques physico-chimiques.

V.7. 1. Mesure du pH

Les résultats du pH des bentonites, naturelle, purifiée et sodifiée et pontée avec l'acide acrylique sont regroupées dans le tableau n°.V.2.

Tableau V.2. Évolution du pH dans l'argile

Echantillon	Bentonite Brute	Bentonite purifiée et sodique	Bentonite traitée avec l'acide acrylique
pH	09	7,6	3,88

L'examen de ces résultats montre que la bentonite brute est alcaline, elle est neutre lors de la purification, acide à cause de leur pontage avec l'acide acrylique. Donc le pH est lié avec la nature du milieu et les propriétés colloïdales de la bentonite.

V.7. 2. Capacité d'échange cationique (C.E.C).

Les résultats de l'évolution de la capacité d'échange cationiques des argiles (Bent-Brute, purifiée et sodifiée ainsi pontée avec l'acide acrylique) sont regroupés dans le tableau n°.V.3.

Tableau V. 3. Evolution de la capacité d'échange cationique d'argiles

Echantillon	Bentonite brute	Bentonite purifiée et sodique	Bentonite pontée (traitée) avec l'acide acrylique
CEC (még/100 g d'argile)	81,90	100,05	67,99

L'examen des résultats de la capacité d'échange cationique des différentes argiles montre des valeurs plus élevées pour l'argile purifiée et sodifiée par rapport aux argiles brute et celle qui traitée avec l'acide acrylique.

Cette augmentation peut être due à l'échange ionique entre les solutions de sel et la structure argileuse.

La faible valeur de CEC de l'argile traitée avec l'acide acrylique est expliquée par la libération des ions échangeables sous l'action de l'acide.

I. 8. Résultats d'adsorption de colorant

I. 8. 1. Cinétique d'adsorption.

La cinétique d'adsorption sur les deux matrices argileuses (Ben-Na et Ben-Acide acrylique) sera donnée uniquement pour le colorant Rouge Bermacide CL-BN200.

Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes $Q = f(T)$. La figure : 26 montre que l'équilibre atteint dans la matrice argileuse sodique au bout de 22 min de contacte par contre l'équilibre atteint rapidement au bout de 40 min de contacte dans la matrice argileuse traitée avec l'acide acrylique.

L'allure de ces courbes représentant la cinétique d'adsorption du colorant Rouge Bermacide CL-BN200, permet de mettre en évidence trois zones.

Augmentation de ces courbes d'adsorption au cours de l'intervalle du temps (0-40)min telle que la quantité de colorant Rouge Bermacide CL-BN200 adsorbé (fixé) est de l'ordre de 370Mg.g^{-1} pour la matrice argileuse acide et de l'ordre de 144mg.g^{-1} pour la matrice argileuse sodique.

Ces courbes deviennent uniformes au cours de l'intervalle du temps (40-60) min pour la matrice argileuse acide et dans l'intervalle du temps (22-35) min pour la matrice argileuse sodique. (Ben-Na).telles que les quantités de colorant restent constantes et de l'ordre de 370mg/g pour la matrice argileuse acide (Ben - Acide acrylique), et de l'ordre de 144mg/g pour la matrice argileuse sodique (Ben - Na).

L'abaissement de ces courbes au bout de l'intervalle de temps (60-120)min pour la matrice argileuse acide telle que la quantité de colorant Rouge Bermacide CL-BN200 est diminué à 180mg.g^{-1} , et au bout de l'intervalle de temps (35 -120) min pour la matrice argileuse sodique telle que la quantité de colorant fixé est abaissé jusqu'à 80mg/g .

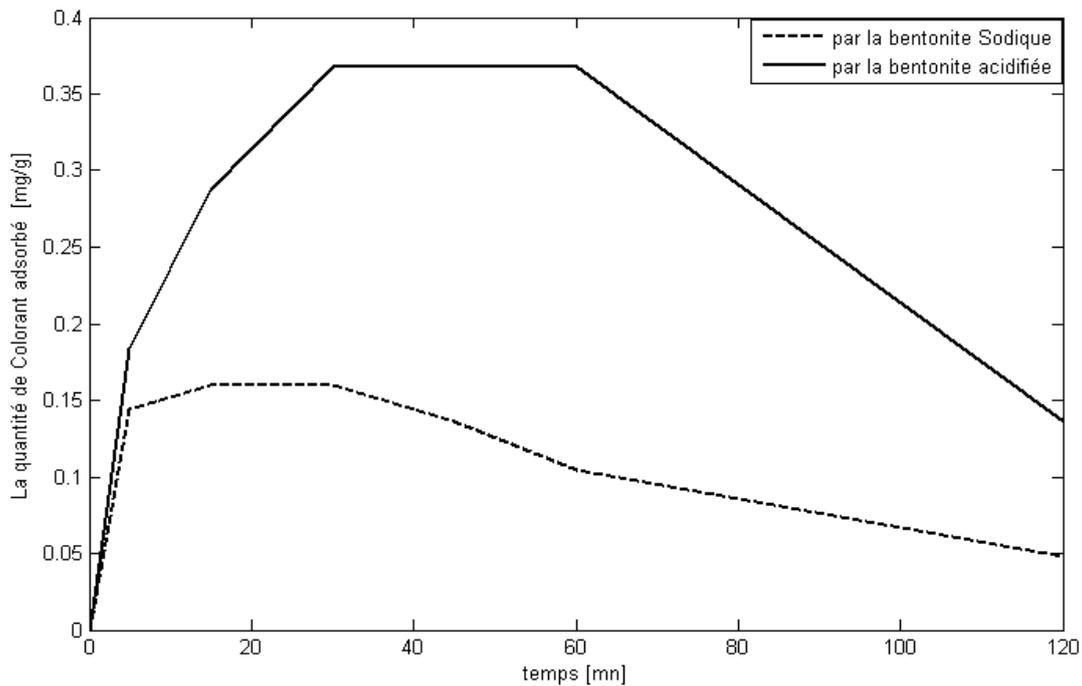


Figure.26 : Evolution des Quantités de colorant Rouge Bermacide adsorbé en fonction du temps.

L'examen des résultats de la cinétique d'adsorption montre que la quantité de colorant Rouge Bermacide CL-BN200 adsorbé est plus forte dans le cas de la matrice argileuse acidifié avec l'acide acrylique par rapport à la matrice argileuse sodique dans l'intervalle de temps (0 - 40) min car la bentonite acidifié avec l'acide acrylique est hydrophile donc le mécanisme d'adsorption est se fait par des liaisons intermoléculaire (liaisons d'hydrogènes). D'une part la capacité d'adsorption qui se passe par l'échange ionique entre la partie hydrophile de la bentonite acidifié et la partie hydrophobe de molécule Rouge Bermacide CL-BN200 d'une part, et d'une manière générale, l'adsorption augmente avec la diminution de pH.

Alors lorsque le milieu est fortement acide (pH= 3,95), la quantité de colorant adsorbé est égale à 370 mg/g.

Pour la bentonite sodique la quantité de colorant adsorbé est faible par rapport à la bentonite acidifié avec l'acide acrylique cause du mécanisme d'adsorption est se fait par des liaisons intra particulaires entre la bentonite sodique et le colorant Rouge Bermacide CL-BN200. Ainsi que la capacité d'adsorption est se fait entre les ions de Na^+ de taille plus grande et la partie hydrophobe de molécule Rouge Bermacide CL-BN200.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE.

Cette présente étude avait pour objectif principal le mode de préparation et l'application des argiles pontées dans l'adsorption de certains micropolluants organiques susceptibles d'être présents dans les eaux résiduaires de l'industrie algérienne particulièrement l'industrie de textile et du cuir.

Elle nous a permis de dégager quelques conclusions telles que :

L'analyse chimique par la fluorescence x (FX), et minéralogique par la diffraction des rayons x (DRX) montre que les échantillons d'argile bentonitique de Maghnia sont caractérisés par : Une forte teneur en argile montmorillonitique, une bonne cristallinité, un pourcentage élevé en Si et Al et des distances réticulaires préalables (14 à 16) Å.

Il est à signaler que deux opérations concernant la purification et la sodification de la montmorillonite sont nécessaires lors de la préparation de la matrice

Inorgano - organo - montmorillonite ($\text{Mon-CH}_2=\text{CH-COOH}$), elles facilitent la réaction chimique entre la montmorillonite et l'acide acrylique d'où la formation d'une argile organophile hydrophile. Suivant les conditions opératoires précises.

D'après les résultats de l'analyse Minéralogique et l'analyse spectrale par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (IRTF), montre qu'il ya une réticulation de monomère d'acide acrylique ($\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$) dans l'espace interfeuillaire (Lamellaire) de la Montmorillonite sodique. Ainsi Les résultats d'analyse spectrale UV. Visible dans le cas de la montmorillonite sodique (Mon-Na) et pontée avec l'acide acrylique montrent que le phénomène d'adsorption est positif dans les deux cas. Cependant le temps d'équilibre est maximale dans les cas de la matrice argileuse pontée avec l'acide acrylique ($\text{Mon-CH}_2=\text{CH-COOH}$), telle que la quantité de colorant Rouge Bermacide CL-BN200 adsorbée est de l'ordre 370mg.g⁻¹ par rapport à la montmorillonite sodique, comparativement la quantité de colorant Rouge Bermacide CL-BN200 adsorbée est de l'ordre de 144mg.g⁻¹. Donc on peut préparer une argile organophile algérienne par la valorisation de la Bentonite (Montmorillonite) de Maghnia utilisée comme adsorbant des micropolluants particulièrement les colorants acides contenant dans les eaux résiduaires de l'industrie algérienne.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] S. CAILLERE, S. HENIN. Minéralogie des argiles, Masson et Cie 1963.
- [2] G. MILLOT. Géologie des argiles, Tome 1, Masson 1954.
- [3] G. M. HERNANDEZ, Thèse de doctorat : Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images. p17(2002).
- [4] J. JEFFREY, STEVENS, J. SHARON, J. ANDERSON And A. BOYD, FTIR Study of competitive Water –Arene sorption, effect of water on adsorption efficiency, clays and clay minerals, Vol. 43. N°3, 318-323, 1995.
- [5] J. FRIPIAT. Chimie physique des phénomènes de surface. Edition Masson et Cie 1990.
- [6] O. BOURAS. Thèse de magister, Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonite algérienne, PP32-42. 1991.
- [7] J. J. FRIPIAT et al (1962). Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite, Bull. Soc. Chim. France, P617-644.
- [8] G.W. BRINDLY et S. RAY (1964). Complexes of Ca-montmorillonite with, primary monohydric alcohols, Amer. Mineral-49, 106-119.
- [9] BLUMESTEIN, Polymérisation des monocouches adsorbées, source : J. Polymer. Sci. 3, 2635-2665, de complexe d'argile-polymère.
- [10] S. YARIV et W. WARDY SLAW (1970), Sorption of hexylamine by montmorillonite, ISR, J. Chem, 8, P 935-945.
- [11] S. W. KARICHOFF, D. S. BROWN et T. A. SCOTT (1979), Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, Water Res, 13, 241-250.
- [12] M. A. EL DIB et al (1978). Removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters, Water Res, 12, 1131-1137.
- [13] S. A. BOYD, S. SHAOBAI, J. FLEE, M. MAX MORTLAN et al (2001), In situ clay modification for environmental remediation, Book Of Abstracts, 211th Acs natural meeting, New Orleans, March 24-28.
- [14] J. Y. NAHHAL, UNDABEYTIAT, POLUBESEVAT, MISHAEL, Y.G. NIRS, ET RUBIN B. M. J. CARRIZOSA, M. CHERMOSIN, ET J. CORNEJO (2001). Decamba adsorption –desorption on organo-clays, Appl clay sci, 18, 223-231.

- [15] S. EL GUENDI, J. LEBEK et W. WARDYSLAW (1996), Y. S. CHOI et J. CHO (1996), Color removal dyes from waste water using vermiculite, Environ. Technol. 17,1169-1180.
- [16] Lee et al (2001), an investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite, Environ. Technol,22,247-254.
- [17] L. J. MICHO . BARRESO. L. HEGGE et J. J. PINNAVIA MONTAGES. R C. ZIELKE . J. J PINNAVAIA et al (1998). Co-Intercalation of Al₁₃ Polycations and nonionic surfactants in montmorillonite clay, Langmuir, 9, 1794-1800.
- [18] SHU et al,(1997),Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by alumino silicate – based microporos materials,Separ purify,Technol.,11,27-36.
- [19] JIANG et al (2002). Comparison of modified montmorillonite adsorbents, part I : preparation , characterization and phenol adsorption , chemosphere , 47,711-716.
- [20] O. BOURAS . Thèse doctorat, propriétés adsorbante d'argiles pontées organophile : synthèse et caractérisation.
- [21] Z. BOUBREKA ., S. KACHA., M. KAMECHE., S. ELMALEH., Z.DERRICHE ., (2005),Sorptions study of acide dye from an aqueous solution using modified clays , Journal of Hazardous Materials B₁₁₉(2005),pp117-124.
- [22] Q. Y.YUE., O.LI ., B.Y.GAO., A.J.YUAN ., Y.WANG (2006), Formation and characteristics of cationic-polymer-Bentonite , complexes As absorbents for dyes- Applied clay science (Article In press) , pp1-8.
- [23] J. SINGH , P. M.HUANG , U. T . HAMMER and W.K.LIAW, Influence of citric acid and glycine on the adsorption of Hg (II) by kaolinite under various PH conditions , clay and clay Minerals,Vol44,n°1,41-48-1996.
- [24] P. GAMBIER et G. SPOSITO, Interaction of citric acid and synthetic hydroxyl-aluminum montmorillonite,clay and clay Minerals,vol,39,N°2,158-166,1991.
- [25] K. SUZUKI., M. TOSHAKI., K. KAWASE HIROSHI and I. SHOZOO, Preparation of delimited clay having a narrow micropore alcohol , clay and clay Minerals 36,147-152,1988.

- [26] T. PERMIEN et G. LAGALY., The rheological and colloidal properties of Bentonite dispersion in the presence of organic compounds: Flow behavior of sodium-Bentonite in water-alcohol, *clay Minerals*, Vol29, pp751-760, 1994.
- [27] F. ANNABI, R. GLAESER et J. MERING, Retention des alcools par la montmorillonite, *Bull, groupe France-argiles*, T.XXV, pp129-133, 1973.
- [28] A. P. BLACK et R. F. CHRISTMAN, Characteristics of colloid surface waters, *J. AM. Water works Assoc.*, 55:753(1963).
- [29] A. P. BLACK et S. A. HANNAB., Measurement of low turbidities . *J. AM. Water works ASSOC*, 57 / 901 51965°.
- [30] M. BISWAS, A. BISWAS. *Desertification* pergamon press, oxford (1990).
- [31] M. R. HEDYATULAH , *Colorants Synthétiques* , presse université de France , 1976.
- [32] J. J. DONZE, *Chimie de colorants*, Source : pour savoir plus, code .k350. pages 1-7.
- [33] M. MAES. *Les résidus industriels*. Edition EMETED, Paris. (1999).
- [34] DUCLOS, *La peur et le savoir : La société face à la science, la technique et leurs dangers, découverte*, Paris, 1989.
- [35] A. BENABDESSALEM, *Cours d'écologie*. USTHB, OPU. 1989.
- [36] XZ. LI et M. ZHANG, Source: *Water Science Technologie*, ISSN 0273-1223, GER / USA, DA .1996, Vol 34, N° 9, PP.49- 55. BIBL 11Ref.
- [37] K. WINKER, U. WIESMAN ET KH. RADEKE. Source: *Chemische Technik*, (Berlin DDR, 1949).
- [38] J. FRIPIAT. J. CHAUSSDON et A. DJELLI , *Chimie Physique des phénomènes de surface : Application aux oxydes et aux silicates* , Edition Masson et Cie 1971.
- [39] LOUIS ROBERT., *Adsorption*, J.2730 (3-1989).
- [40] C. H. GILLES . M. CEVAN , T. A. KHAWAS et SIW. SMITH , *Chem.Soc* , 3973 (1960).
- [41] J. JEAN DE ROSIERES., *Thèse de doctorat : Cinétique d'adsorption des tensio-actifs anioniques sur les argiles*, P.9, 1985.
- [42] G. VERDATTI . *Technologie Chimique Industrielle*, Eynolles, Paris 1968.
- [43] R. MARTCHENKO. *Chimie Physique et colloïdale*, Edition Ecole Supérieure de Masson.

- [44] T. VERMULIN et M. D. LEVARI., Adsorption and Ion Exchange, In Perry's Chemical Engineers' Hand Book: Section 16. 6^{ème} Editions, New York, Mc Graw. HI 11, 1984.
- [45] D. M. RUTHVEN., Principal of adsorption and adsorption process, New York, J.Wiley, 1984.
- [46] S. CHITTOUR, Chimie Physique des Phénomènes de surface, OPU, Alger 1976.
- [47] O. ABID ., Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions aqueuses ,Thèse Institut National polytechnique de Toulouse (1987).
- [48] SCHOONHEYDT R. A., PINNAVAIA T., LAGALY G. GANGAS N. (1999), Pillared Clays and pillared layered solids, *IUPAC, Pure Appl. Chem.*,**71**, 2367-2371.
- [49] C. L. MANTEL et M. C. GRAW HILL., Adsorption, New York (1951).
- [50] J. HOWARD DG. MC. CONNEL, *J.Phys Chemi*: 71, 2974, 2981, 2991, (1967).
- [51] M. Boudat. Cinétique des réactions en catalyses hétérogène, Ed. Masson: Paris 1982.
- [52] J. ZELDOVITCH. *J. Acta . Phys Chemis. URSS*. I. 961, (1935).
- [53] C. A. NICOLAON., J. J. TEICHNER., *Colloid interface sci*38,172(1972).
- [54] ANN. ARBOR. Carbon adsorption Hand Book. Science Publication (1978).
- [55] MULHERJEE et COLL. 1948. MEHRA et JACKSON., 1960. ROTH et COLL.,1969. Préparation de La Montmorillonite. *Applied Clay Science*.
- [56] S. REY, J. MERIDA-ROBLES, K. S. HAN. L. GUERLOU –DEMOURGUES, L. DELMAS et E. DUDGUET., *J. Polym . Internat*, Vol N° 48,277 (1999).
- [57] S. KACHA, M. OUALI et al, Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la Bentonite et des sels d'aluminium, *Revue des science de l'eau , Rev Sci Eau* 2 (1997).
- [58] CHARLOT, Chimie analytique, Vol I : Edition Masson (1963).
- [59] C. BARDON « Recommandations pour la détermination Expérimentale de la capacité d'échange des cations de milieux argileux ».

Résumé.

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants) 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.

L'objectif de ce travail, à pour centre d'intérêt principal la valorisation de certains types d'argiles bentonitiques algérienne très abondantes telle que la montmorillonite. A fin d'avoir une modification de la structure de la montmorillonite, jusqu'à l'obtention d'une argile pontée utilisée comme adsorbant des eaux résiduaires des rejets de teintures issue des industries textiles et du cuir, notamment le colorant Rouge Bermacide CL-BN 200.

Summary

The soil and water pollution caused accidentally or voluntarily by certain chemicals with industrial or agricultural origins constitutes a threatening source of environmental degradation which requires a particular interest at an international scale.

The main aim of this research is to reconsider a certain types of Algerian benotonitic clay, such as montmorillonite which is very abundant. It is possible to modify the structure of montmorillonite in order to obtain dected clay used as an absorber of the wastewater resulting from leather and textile industries especially the red dye called Bermacide CL-BN 200.

